

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

MENTION "PHARMACIE"

par

Jacques CHARBONNELLE

PHARMACIEN

Lauréat de la Faculté

Diplômé de Sérologie et de Microbiologie

Ex-Stagiaire de Recherche au C. N. R. S.

né à TOUL le 20 Janvier 1929

Contribution à l'Etude des Propriétés Chimiques de Certains Minéraux Argileux

Pouvoir oxydant, fixation des ions argent et cuivre

Soutenue le 25 Octobre 1954 devant la Commission d'Examen

Président	M. le Doyen RICHARD
Juges	M. le Doyen KAYSER
	M. le Professeur BLOCH
Adjoint au Jury . . .	M. le Professeur BARRIOL

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1954

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

en Médecine

par

Jacques CHARBONNILLE

PHARMACIEN

Licencié de la Faculté

Docteur en Chimie et en Médecine

Et titulaire de l'habilitation au C. M. P. S.

né à TOUL le 25 Janvier 1929

Contribution à l'Etude des Propriétés Chimiques de Certains Minéraux Argileux

Pouvoir oxydant, fixation des ions argent et cuivre

Soutenue le 25 Octobre 1954 devant la Commission d'Examen

Président

M. le Docteur RICHARD

Vice

M. le Docteur NAÏSSER

Adjoint au Vice

M. le Docteur BLOCH

M. le Docteur BARRON

Nancy

Imprimerie d'Armand G. Tisserand

1954



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555804_0008

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

MENTION "PHARMACIE"

par

Jacques CHARBONNELLE

PHARMACIEN

Lauréat de la Faculté

Diplômé de Sérologie et de Microbiologie

Ex-Stagiaire de Recherche au C. N. R. S.

né à TOUL le 20 Janvier 1929

Contribution à l'Etude des Propriétés Chimiques de Certains Minéraux Argileux

Pouvoir oxydant, fixation des ions argent et cuivre

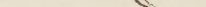
Soutenue le 25 Octobre 1954 devant la Commission d'Examen

Président	M. le Doyen RICHARD
Juges	{ M. le Doyen KAYSER
	{ M. le Professeur BLOCH
Adjoint au Jury . . .	M. le Professeur BARRIOL

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1954



FACULTE DE PHARMACIE

PERSONNEL ENSEIGNANT

DOYEN

Professeur: G. RICHARD

ASSESSEUR

Professeur: A. MEUNIER

PROFESSEURS

M.	MEUNIER A.	Pharmacie Galénique
Mlle	FRANCOIS M. Th.	Matière Médicale
MM.	KAYSER F.	Chimie
	RICHARD G.	Pharmacie Chimique
	FRANQUET R.	Botanique
	MARCHAL J.G.	Microbiologie
	STEIMETZ E.	Sciences Naturelles
	BLOCH J.M.	Toxicologie et Analyse Chimique

MAITRE DE CONFERENCES

M.	SOLEIL J.	Sciences Physiques
----	-----------	--------------------

CHARGES DE COURS COMPLEMENTAIRES

M.	MEUNIER A.	Hydrologie
Mlle	FRANCOIS M.Th.	Hygiène
MM.	KAYSER F.	Pharmacodynamie
	RICHARD G.	Chimie organique
	FRANQUET R.	Cryptogamie
	MARCHAL J.G.	Parasitologie
	ROBLOT R.	Professeur
	Fac.de Droit	Déontologie
	STEIMETZ E.	Mycologie - Minéralogie
	BLOCH J.M.	Chimie Minérale
	SOLEIL J.	Chimie analytique
	BERNANOSE A.	Physique

CHEFS DE TRAVAUX

M.	ANZIANI P.	Chimie
Mme	LASSEUR A.	Microbiologie - Parasitologie
Mlle	BESSON S.	Chimie Biologique
MM.	MIRJOLET M.	Sciences Pharmaceutiques
	BERNANOSE A.	Physique
	BENÉ R.	Micrographie

CHARGE DE TRAVAUX

M.	PIERFITTE M.	Physique
----	--------------	----------

PROFESSEUR HONORAIRE

M.	CORDEBARD H.
----	--------------

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE

M.	VERNIER
----	---------

SECRETAIRE

M.	RADUREAU P.
----	-------------

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

A mes Parents et Grands-parents,
qui m'ont toujours réservé le meilleur
d'eux-mêmes, modeste témoignage de ma
profonde affection et gage de ma filiale
reconnaissance.

A ma Femme

A tous les Miens et à tous mes Amis.

A notre Président de Thèse,

Monsieur le Doyen RICHARD
Professeur de Pharmacie Chimique.

A nos Juges:

Monsieur le Doyen KAYSER
Professeur de Chimie

Monsieur le Professeur BLOCH
Professeur de Toxicologie

Monsieur le Professeur BARRIOL
Professeur à la Faculté des
Sciences de Nancy,

Respectueux Hommages.

A tous nos Maîtres de la Faculté
de Pharmacie de Nancy, l'assurance
de toute notre gratitude.

- T A B L E D E S M A T I E R E S -

	<u>Pages:</u>
AVANT-PROPOS	1

- I N T R O D U C T I O N -

RAPPEL DES PROPRIETES DE CERTAINS MINERAUX ARGILEUX

A). <u>STRUCTURE DE QUELQUES MINERAUX ARGILEUX</u>	3
B). <u>ETUDE DE QUELQUES-UNES DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX</u>	8
C). <u>BUT DE NOS RECHERCHES</u>	10

- P R E M I E R E P A R T I E -

RAPPORT ENTRE LES PROPRIETES OXYDANTES DE CERTAINS MINERAUX ARGILEUX ET LES IONS FERRIQUES INTRASTRUCTURAUX

- CHAPITRE I -

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.

<u>IDEES DIRECTRICES DE NOS RECHERCHES</u>	13
--	----

- CHAPITRE II -

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES MISES EN OEUVRE.

A). <u>MATIERES PREMIERES</u>	17
1°) Obtention de la montmorillonite pure	17
2°) Préparation de montmorillonites saturées par différents cations	18
3°) Obtention des autres minéraux argileux utilisés dans ce travail	19
4°) Corps organiques dont la fixation et l'oxydation ont été étudiées dans ce travail	21
B). <u>TECHNIQUES.</u>	25

C). <u>METHODES DE DOSAGE</u>	26
1°) Solubilisation du fer contenu dans les minéraux argileux, sans modification de son degré d'oxydation	26
2°) Dosage du fer divalent	27
3°) Dosage du fer trivalent	30
4°) Dosages, en présence de corps organiques adsorbés, du fer divalent et total contenu dans la montmorillonite.	32
5°) Discussion	33
6°) Dosage de la matière colorante formée à la suite de l'oxydation des corps organiques fixés par les minéraux argileux	37

- CHAPITRE III -

RESULTATS ET DISCUSSION.

A). <u>ACTION DES CORPS REDUITS SUR NOTRE MONTMORILLONITE PURIFIEE</u>	41
1°) <u>ESSAIS PRELIMINAIRES</u>	41
a) Benzidine	41
b) Dyphénylamine	42
c) Leucobase du vert malachite	43
d) Vitamine A ou axérophtol	43
2°) <u>RAPPORT ENTRE LA QUANTITE D'IONS FERREUX APPARUS DANS LE MINERAL ARGILEUX ET LA QUANTITE DE MATIERE COLORANTE FORMEE</u>	44
3°) <u>INTERVENTION EVENTUELLE DES IONS HYDROXYLES INTRACRISTALLINS, AU COURS DE L'OXYDATION DES LEUCODERIVES ADSORBES</u>	45
4°) <u>SOLUBILISATION D'IONS FERREUX LORSQUE LA MONTMORILLONITE EST AGITEE AVEC UN REACTIF REDUCTEUR</u>	48
5°) <u>RESUME ET CONCLUSIONS.</u>	49

B).	<u>ACTION DES CORPS REDUITS SUR LES MINERAUX ARGILEUX AUTRES QUE LA MONTMORILLONITE EXTRAITE DE LA TERRE DE TAOURIRT</u>	50
1°)	Montmorillonites relativement riches en fer	51
2°)	Minéral riche en fer, voisin de la montmo- rillonite:nontronite	53
3°)	Minéral riche en fer, mais dont la capacité de fixation est faible: glauconie	54
4°)	Minéraux contenant de faibles quantités de fer.	54
C).	<u>DISCUSSION ET CONCLUSIONS</u>	56

- D E U X I E M E P A R T I E -
=====

ETUDE DE LA MONTMORILLONITE SATURÉE PAR L'ION (Ag)⁺

A).	<u>INTRODUCTION</u>	58
B).	<u>DETERMINATION DE L'ARGENT TOTAL, DE L'ARGENT ECHAN- GEABLE ET DU FER DIVALENT, CONTENUS DANS NOTRE MONTMORILLONITE ARGENTIQUE</u>	59
C).	<u>INTERPRETATION DES RESULTATS</u>	60
D).	<u>FORMATION POSSIBLE D'ARGENT METALLIQUE PAR DECOMPO- SITION DE L'OXYDE D'ARGENT PROVENANT D'UNE HYDROLYSE DE LA MONTMORILLONITE ARGENTIQUE</u>	61
1°)	Partie théorique	61
2°)	Influence de la chaleur sur le taux d'argent non échangeable	62
3°)	Influence de l'alcalinité de la montmorillo- nite employée pour préparer Mt-Ag, sur le taux d'argent non échangeable	63
E).	<u>DISCUSSION ET CONCLUSIONS :</u>	66

- T R O I S I E M E P A R T I E -
=====

OBTENTION ET ETUDE DE MONTMORILLONITES CUIVRIQUES.

A).	<u>ETUDE THEORIQUE</u>	68
B).	<u>ACTION DU FER INTRACRISTALLIN SUR LE CUIVRE FIXE PAR LA MONTMORILLONITE</u>	69
C).	<u>HYDROLYSE DU CUIVRE FIXE SUR LA MONTMORILLONITE</u>	70
D).	<u>INFLUENCE DU pH DES SOLUTIONS SALINES EMPLOYEES POUR DEPLACER LES IONS (Cu)⁺⁺</u>	71
E).	<u>ESSAI DE SOLUBILISATION DE Cu(OH)₂ ADSORBE PAR LA MONTMORILLONITE, DANS DES REACTIFS ALCALINS</u>	72
	1°) Action du carbonate d'ammonium en excès	72
	2°) Action de l'ammoniaque en excès	73
F).	<u>FIXATION INTERLAMELLAIRE D'UN COMPLEXE CUPRI- AMMONIQUE</u>	73
	1°) Modes de préparation	73
	2°) Analyse des différents complexes obtenus	74
	3°) Etude aux rayons X du complexe cupri-ammo- nique et interprétation	77
	4°) Remplacement de l'ion (NH ₄) ⁺ du complexe cupri-ammonique par d'autres cations, et étude des propriétés des produits ainsi obtenus	78
	5°) Etude d'un complexe cupri-pyridinique	80
G).	<u>RESUME ET CONCLUSIONS</u>	81
	<u>- CONCLUSIONS GENERALES -</u>	83
	<u>- INDEX BIBLIOGRAPHIQUE -</u>	87

- AVANT PROPOS -

=====

Qu'il me soit permis, avant d'aborder l'exposé de mes résultats, de rendre hommage à l'ensemble du corps enseignant de la Faculté de Pharmacie de Nancy, qui a su développer en moi l'amour de la Pharmacie et de la Recherche scientifique.

Je suis très particulièrement sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Doyen RICHARD en acceptant de présider le Jury de cette Thèse. Je me souviendrai toujours de l'accueil si courtois qui m'était souvent réservé au Laboratoire de Pharmacie Chimique. Je prie Monsieur le Doyen RICHARD d'accepter tous mes remerciements et de trouver ici le témoignage de ma sincère gratitude.

Je suis heureux et ému de pouvoir remercier aujourd'hui mes deux Maîtres: Monsieur le Doyen KAYSER et Monsieur le Professeur BLOCH, pour toute la sollicitude et toute la sympathie dont ils m'ont entouré au cours de ces dernières années.

Leurs hautes connaissances scientifiques et leur grande expérience de la physico-chimie des argiles ont été pour moi un appui capital; et c'est toujours avec un immense plaisir que j'ai, durant trois ans, travaillé à leurs côtés.

Ce n'est pas sans quelques regrets que je quitte l'atmosphère de leur entourage, car l'un et l'autre savent maintenir dans leur laboratoire, cet esprit d'équipe et de franche amitié qui raffermirait les liens entre le Maître et l'Elève. Je garde un délicat souvenir de ces deux Professeurs, que je ne saurais séparer dans ma gratitude: pour moi, ils ont été l'âme de cette Thèse.

Que Monsieur le Doyen KAYSER et Monsieur le Professeur BLOCH veuillent bien agréer ici ma profonde reconnaissance et l'expression de mes sentiments les plus respectueux.

Monsieur le Professeur BARRIOL, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, a bien voulu honorer de son patronage ma nomination comme Stagiaire de Recherche au Centre National de la Recherche scientifique. Il a suivi avec

bienveillance la réalisation de ce travail. Je suis heureux de le compter parmi les membres de mon Jury et je l'en remercie bien sincèrement.

Je ne saurais oublier le témoignage d'amitié que je dois à Monsieur DONZELOT, ancien Directeur Général de l'Enseignement Supérieur, qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à mes recherches dès leur début.

A maintes reprises, Monsieur le Professeur WAHL, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, a mis à ma disposition le photo-colorimètre "TOUSSAINT" qui fonctionne dans son Laboratoire, et m'a guidé dans les dosages des poudres colorées. Je le prie de croire à mes sentiments les plus reconnaissants.

Ma gratitude va également à Mademoiselle BESSON, à Monsieur BERNANOSE et à Monsieur MIRJOLET, qui m'ont toujours réservé un accueil bienveillant dans leurs Laboratoires.

Je suis enfin reconnaissant à Monsieur le Professeur MILLOT et à Mademoiselle CAILLERE, Sous-Directeur du Museum, qui ont eu l'amabilité de me faire parvenir les échantillons d'argiles nécessaires à la bonne conduite de mes recherches.

Je remercie également le Centre National de la Recherche scientifique qui a bien voulu me réserver un poste de Stagiaire de recherches pour l'année 1953-1954.

- I N T R O D U C T I O N -

=====

RAPPEL DES PROPRIETES DE CERTAINS MINERAUX ARGILEUX

Le mot "argile" appartient au langage courant et désigne un produit naturel qui fait pâte avec l'eau.

L'analyse immédiate, l'analyse chimique, l'analyse thermique différentielle, les spectres de rayons X, ont montré que les argiles naturelles sont des mélanges complexes d'une ou plusieurs espèces minérales comprenant, à la fois, plusieurs "minéraux argileux", des sels de fer et de calcium, de la silice, etc... Les "minéraux argileux", que l'on appelle parfois "argiles pures" ont une structure très particulière, qui est à l'origine de leurs propriétés physiques et chimiques.

Nous allons, en premier lieu, donner un bref aperçu de la structure de quelques-uns des minéraux argileux, dont il sera question dans la suite de ce travail. Ceci nous permettra de mieux comprendre certaines de leurs remarquables propriétés que nous énoncerons ensuite, et le but de nos recherches, que nous mentionnerons à la fin de ce chapitre.

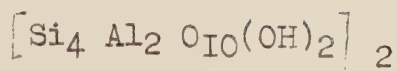
A) STRUCTURE DE QUELQUES MINERAUX ARGILEUX:

Ils sont constitués par des microcristaux discernables seulement au microscope électronique, formés eux-mêmes par l'empilement plus ou moins régulier de feuillets aplatis. On admet que chaque cristal comprend de dix à vingt feuillets superposés, comme une lamelle de mica nous en offre une image à l'échelle macroscopique.

I) Montmorillonite.

Le feuillet de montmorillonite (nous désignerons parfois ce minéral par le symbole "Mt") est formé par l'enchaînement, théoriquement indéfini dans le plan horizontal, de "mailles cristallines" unités. Chaque maille répond à

la formule brute:



Elle est représentée sur la figure N° I

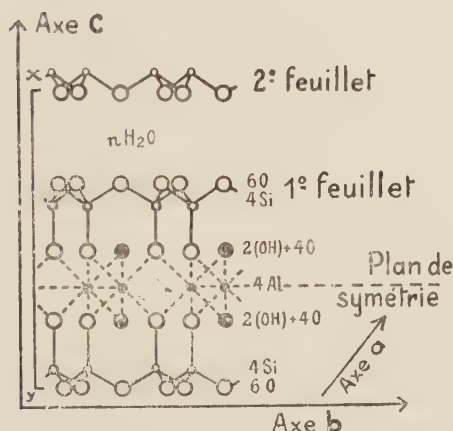


Figure N° I

Structure de la montmorillonite d'après GRIM(30)

La maille comporte 7 couches atomiques superposées; elle admet un plan de symétrie au niveau de la couche médiane d'ions $(\text{Al})^{+++}$, qui sont hexacoordonnés et placés au centre d'octaèdres.

Les couches externes sont formées par l'enchaînement de tétraèdres (SiO_4) , dans lesquels le silicium est tétravalent. La couche médiane contient des ions $(\text{Al})^{+++}$; certains atomes d'oxygène sont remplacés, à l'intérieur des feuillets, par des ions hydroxyles.

Le feuillet cristallin ainsi décrit a une épaisseur de 9,6 Å. Cet édifice cristallin, qui apparaît relativement compact lorsqu'on examine le diagramme plan N° 1, est en réalité partiellement lacunaire. La figure N° 2 montre l'enchaînement structural, dans l'espace, des tétraèdres et des octaèdres ayant en leur centre un atome d'aluminium.

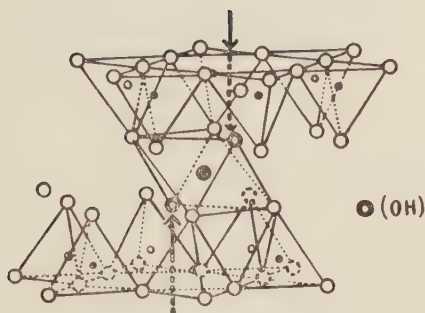


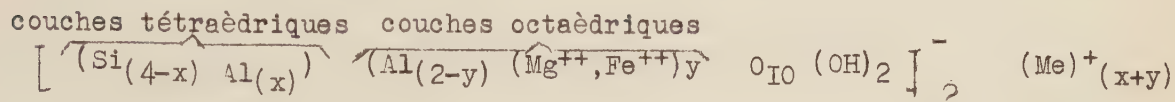
Figure N° 2 (d'après HENDRICKS) (39)

Les tétraèdres (SiO₄) des couches externes sont unis de telle sorte que leur projection dans le plan est hexagonale; au centre de chaque hexagone apparaît un espace vide, un "trou" selon l'expression consacrée. Au fond de chaque trou sont placés les ions (OH)⁻, fixés sur certains sommets des octaèdres formant la couche médiane.

Dans cet édifice (tel que nous venons de le décrire), toutes les valences sont compensées; l'ensemble du feuillet est électriquement neutre. On constate cependant que dans les produits naturels, les ions (Si)⁺⁺⁺⁺ des couches tétraédriques peuvent être remplacés par des ions (Al)⁺⁺⁺; dans les octaèdres de la couche médiane, les ions (Al)⁺⁺⁺ sont partiellement remplacés par des ions (Fe)⁺⁺⁺, (Fe)⁺⁺ ou (Mg)⁺⁺. Ces substitutions dites, isomorphiques, parce qu'elles ne modifient pas le réseau cristallin, sont désordonnées, leur répartition est variable avec l'origine géologique de l'échantillon de montmorillonite. Les remplacements isomorphiques de (Si)⁺⁺⁺⁺ par (Al)⁺⁺⁺, de (Al)⁺⁺⁺ par (Fe)⁺⁺ ou (Mg)⁺⁺, entraînent un défaut de charges positives, qui peut être compensé par l'adsorption, à la surface des feuillets argileux de montmorillonite, de cations minéraux ou organiques; ce phénomène rend ainsi possible la fixation des cations, sur laquelle nous insisterons un peu plus tard.

Il faut tenir compte, dans la formule de la maille cristalline de la montmorillonite, de ces substitutions et des ions adsorbés en surface; c'est pourquoi MERING,

(51, 52, 53), symbolise les montmorillonites naturelles par la formule suivante:



dans laquelle (Me)⁺ symbolise un cation monovalent adsorbé à la surface des feuillets de la montmorillonite.

Dans les montmorillonites typiques, les taux de magnésium et de fer sont peu importants: l'excès des charges négatives résulte principalement du remplacement de (Si)⁺⁺⁺⁺ par (Al)⁺⁺⁺.

Mais on connaît des minéraux très voisins de la montmorillonite, dans lesquels un grand nombre d'ions (Al)⁺⁺⁺ occupant le centre des octaèdres, sont remplacés par des ions (Mg)⁺⁺, (Fe)⁺⁺⁺ ou (Fe)⁺⁺.

L'Hectorite est une montmorillonite contenant une très forte proportion de magnésium, ainsi qu'une petite quantité d'ions (Li)⁺ intracristallins.

La Nontronite est une montmorillonite dans laquelle la presque totalité des ions (Al)⁺⁺⁺ sont remplacés par des ions ferreux et ferriques.

2°) Kaolinite:

Ce silicate d'aluminium hydraté est formé de feuillets qui ne comportent que 5 couches atomiques superposées (BRINDLEY (11), HAUSER (34), GRIM (30)).(Figure N°3)

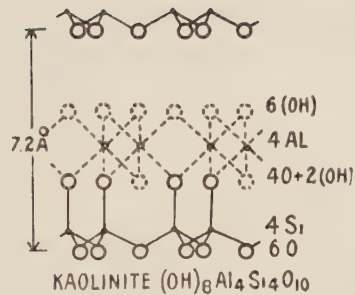
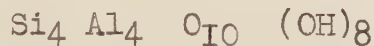


Figure N° 3
Structure de la kaolinite d'après GRIM (30)

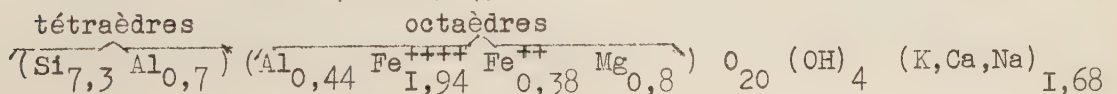
Les tétraèdres (SiO₄) de la partie inférieure du feuillet sont surmontés d'octaèdres, mais ces derniers ne sont pas protégés par une seconde couche de tétraèdres (SiO₄), comme c'est le cas avec la montmorillonite. Au contraire, les ions (OH)⁻, appartenant aux octaèdres, apparaissent à la partie supérieure du feuillet. La formule brute correspondant à la maille cristalline de la kaolinite est la suivante:



Les remplacements isomorphiques sont rares dans le cristal de kaolinite; ils n'intéressent qu'une petite partie des ions (Al)⁺⁺⁺, remplacés par des ions (Fe)⁺⁺. Le feuillet ne porte donc qu'une charge électrique très faible.

3°) Glaucanie.

Ce minéral appartient au groupe des micas. Sa structure est voisine de celle de la montmorillonite. Dans les feuillets de glaucanie, les remplacements isomorphiques de (Si)⁺⁺⁺⁺ par (Al)⁺⁺⁺, de (Al)⁺⁺⁺ par (Fe)⁺⁺ ou (Mg)⁺⁺ sont très importants, comme le montre la formule brute suivante (GRIM) (30):



On voit que le défaut de charge positive est compensé par la fixation de cations tels que $(K)^+$, $(Ca)^{++}$, $(Na)^+$.

Ces cations assurent la liaison entre deux feuillets micacés et les empêchent de glisser ou de s'écarter les uns des autres.

4°) Talc :

C'est un silicate de magnésium hydraté, de formule brute: (HAUSER) (34)



Malgré une formule très différente, la structure du talc est très voisine de celle de la montmorillonite, mais la couche octaédrique des feuillets de talc ne contient que des ions $(Mg)^{++}$ qui remplacent les ions $(Al)^{+++}$ présents dans la montmorillonite, à raison de 3 ions $(Mg)^{++}$ pour 2 ions $(Al)^{+++}$. Il n'y a donc pas de défaut de charge positive dans le talc; sa charge électrique est nulle.

Le talc ne contient que de faibles quantités de fer.

B) ETUDE DE QUELQUES-UNES DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX:

I°) Echange des bases:

Nous venons d'exposer le mécanisme qui permet à certains cations de se fixer à la surface des minéraux argileux. Le phénomène est particulièrement net dans le cas de la montmorillonite: celle-ci se comporte comme un anion insoluble $(Mt)^-$ qui peut fixer 90 à 100 milliéquivalents (m.équ.)(x) de cations pour 100 g. de produit séché à 105°C, alors que la kaolinite n'en fixe que 5 m.équ. pour 100 g.

(x) Le milliéquivalent (m.eq.) est le millième du rapport du Poids atomique, à la valence d'un ion.

De plus, lorsque la montmorillonite est mise en contact avec une solution saline, les cations adsorbés sont échangeables selon l'équation:



Le cation $(\text{Me}_2)^+$ prend la place de $(\text{Me}_1)^+$ à la surface des feuillets de montmorillonite, et ce dernier est libéré en phase aqueuse. Cette réaction, réversible, est connue sous le nom de "réaction d'échange des bases", ou de "permutation". Elle est commune à certains minéraux argileux (montmorillonite, nontronite, hectorite, kaolinite), aux permutites synthétiques, aux résines échangeuses d'ions.

Elle peut avoir lieu à la surface de la montmorillonite parce que les feuillets qui constituent ce minéral sont susceptibles de s'écarter et de ce fait, laissent pénétrer la solution saline dans le cristal. Au contraire, lorsque les feuillets sont fixés les uns aux autres, par des ions $(\text{K})^+$ ou $(\text{Ca})^{++}$, comme c'est le cas avec la glauconie, l'échange des bases est impossible ou très difficile.

La montmorillonite peut fixer, non seulement des ions minéraux, mais également des ions organiques électropositifs, correspondant aux amines, aux colorants cationiques tels que le vert malachite, le violet hexaméthylé, le bleu de méthylène, etc..., aux alcaloïdes, aux protéines (BRINDLEY (10), ENSMINGER, (19, 20, 21, 22)). Au contraire, les colorants anioniques ne se fixent pas (KAYSER et BLOCH) (42).

2°) Gonflement:

Nous venons de voir que les feuillets de montmorillonite peuvent s'écarter et laisser "pénétrer" les cations. Ces derniers peuvent retenir un certain nombre de molécules d'eau, qui se répartissent en une ou plusieurs couches mono-moléculaires d'environ 3 Å d'épaisseur. Les feuillets de montmorillonite sont alors séparés par des distances allant de 3 à 12 Å.

D'autre part, les empilements de feuillets qui constituent les cristaux de montmorillonite peuvent fixer

de l'eau à leur périphérie, et ces cristaux se transforment en micelles colloïdales hydratées. Ceci explique qu'on obtienne facilement des suspensions aqueuses relativement stables de montmorillonite. La stabilité dépend évidemment de leur concentration en argile; si celle-ci est suffisante, on peut obtenir des pâtes, des gels rigides, et, jusqu'à un certain point, élastiques.

Les molécules d'eau adsorbées à l'intérieur des plans lamellaires, ou bien à l'extérieur des micelles, sont elles-mêmes remplaçables par certaines molécules organiques: c'est le cas pour le glycérol, l'éthylène-glycol, l'acétone, les alcools, etc... (BERING (4), BRADLEY (9), GLAESER (28), JORDAN (40), MAC-EWAN, (46, 47, 48), MACKENZIE (45).

La kaolinite, la glauconie peuvent également s'hydrater, mais en proportions beaucoup plus faibles. Leurs suspensions aqueuses, à concentrations égales, sont beaucoup moins stables que celles de montmorillonite.

C) BUT DE NOS RECHERCHES:

Lorsque nous sommes entré au Laboratoire de Chimie, afin d'y travailler en vue d'une thèse, nos Maîtres, Messieurs les Professeurs KAYSER et BLOCH nous ont suggéré d'approfondir certaines observations qu'ils avaient faites (41), que d'autres auteurs avaient déjà signalées, mais qui n'avaient pas encore reçu d'explications satisfaisantes:

1°) La montmorillonite, et d'autres minéraux argileux, fixent certains corps organiques en se colorant; tout se passe comme si ces corps (benzidine, leucobases... etc..), étaient oxydés par la montmorillonite. La fixation est irréversible ou difficilement réversible.

Nous nous sommes demandé quel était le mécanisme de ces réactions et s'il était le même pour ces différents phénomènes.

Notre camarade A. HAXAIRE s'étant spécialisé dans l'étude de l'adsorption par la montmorillonite des corps organiques azotés, nous avons étudié les réactions

de coloration qui ont lieu à la surface des minéraux argileux, tels que la montmorillonite, la nontronite, l'hectorite, la kaolinite.

Les colorations obtenues ont été rapportées par de nombreux auteurs à des phénomènes d'oxydation (HAUSER et LEGGETT (36), WEIL-MALHERBE (72)). L'agent oxydant pourrait être: soit l'oxygène occlus ou adsorbé par les argiles naturelles, soit des impuretés oxydantes mélangées à l'argile, soit enfin le fer trivalent que contiennent les minéraux argileux naturels purifiés.

BLOCH et KAYSER (6) ont d'ailleurs montré que la montmorillonite pure permet la condensation d'amines et d'aldéhydes, avec formation de pigments colorés, ce qui prouve que ce minéral argileux possède un pouvoir oxydant qui lui est propre. Notre premier but a donc été de déterminer l'origine de ce pouvoir oxydant.

2°) La montmorillonite saturée par les ions $(Cu)^{++}$ ou $(Ag)^{+}$ n'échange plus en totalité ces deux cations contre d'autres. Nous avons tout d'abord pensé que ce phénomène était dû, lui aussi, à une réaction d'oxydo-réduction. Nos essais ont montré qu'il n'en était rien et qu'il s'agissait probablement d'un phénomène d'hydrolyse.

Nous avons mis en évidence, au cours de ces recherches, l'existence d'un complexe cupri-ammonique stable, facile à préparer, fixé entre les feuillets de montmorillonite, et qui empêche le gonflement normal de ce minéral argileux.

Dans l'exposé de ce travail, nous adopterons le plan suivant:

PREMIERE PARTIE: Rapport entre les propriétés oxydantes de certains minéraux argileux et les ions ferriques intrastructuraux.
=====

CHAPITRE I.- Données bibliographiques. Idées directrices de nos recherches.

CHAPITRE II.- Matières premières et techniques mises en oeuvre.

CHAPITRE III.-Résultats et discussions.

DEUXIEME PARTIE: Etude de la montmorillonite saturée
===== par l'ion (Ag)⁺.

TROISIEME PARTIE: Obtention et étude de montmorillonites
===== cuivriques.

o
o o

- P R E M I E R E P A R T I E -

=====

RAPPORT ENTRE LES PROPRIETES OXYDANTES DE CERTAINS
MINERAUX ARGILEUX ET LES IONS FERRIQUES INTRASTRUCTURAUX

- CHAPITRE I -

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES - IDEES DIRECTRICES DE NOS
RECHERCHES:

Ce sont HAUSER et LEGETT (36) qui, les premiers, publient en 1940 des résultats relatifs à l'action de différents réactifs organiques incolores sur les argiles: cette action se traduit par l'apparition de colorations diverses.

La benzidine donne naissance à une coloration bleue lorsqu'elle réagit sur une montmorillonite alcaline; l'aniline une coloration verte, les toluidines une coloration jaune.

ENDELL, ZORN et HOFFMANN (18), KRUGER et OBERLIES (43), puis ESME (23), BOSAZZA (7), étudient plus spécialement la réaction colorée obtenue avec la benzidine, et la considèrent comme spécifique de la montmorillonite.

Au contraire, PAGE (60) estime que la montmorillonite n'est ni nécessaire, ni suffisante, pour transformer la benzidine en un composé coloré qui serait une semi-quinone. Les différents oxydes de fer que contiennent toujours les argiles naturelles, ou bien l'oxygène adsorbé, peuvent à eux seuls expliquer l'oxydation de la benzidine.

D'autres réactions du même type sont décrites par HAUSER et LE BEAU (35): le 4-4' tétraméthyl-diamino-triphényl-méthane et le 4-4'-4" hexaméthyl-triamino-triphénylméthane communiquent à la montmorillonite une coloration bleue ou verte. VEDENEEVA (70) emploie les leucobases du vert malachite et du violet de méthyle et obtient des complexes colorés respectivement en vert et violet: tout se passe comme si les leucobases, au contact de l'argile, se transformaient en colorant.

D'autre part, MEUNIER et VINET (55-56), VECHER (71), WEIL-MALHERBE (72) étudient la réaction colorée obtenue en mettant en contact l'axérophthol (vitamine A) et la montmorillonite. La coloration obtenue s'apparente à la coloration observée dans la réaction de CARR et PRICE (action de Cl_3Sb sur l'axérophthol); d'après MEUNIER, cette coloration serait due à un transfert d'électrons de l'axérophthol sur l'argile.

Les travaux récents ne prétendent d'ailleurs plus que la montmorillonite est seule capable de donner une réaction colorée avec la benzidine; au contraire, MIELENZ (57), HAUSER et LE BEAU (35) montrent que l'hectorite, le talc et l'illite (minéral du groupe des micas) donnent des réactions voisines. Dans celles-ci, la coloration bleu foncé du complexe est remplacée par des teintes allant du bleu clair au pourpre, qui varient d'ailleurs avec le pH et l'état de dessiccation des argiles.

La plupart des auteurs rapportent l'apparition des colorations à un phénomène d'oxydation, mais les opinions divergent sur la nature de l'agent oxydant qui pourrait être:

- L'oxygène occlus ou adsorbé ou encore les atomes d'oxygène qui constituent la surface des feuilletts des minéraux argileux (HAUSER et LE BEAU (35), PAGE (60), BRINDLEY (10) (Voir Figure N° I, page 4).

- Les oxydes de fer, de manganèse, de titane, de vanadium, impuretés oxydantes, que contiennent de nombreuses argiles brutes (GRIM (31), HEBERT (37), PAGE (60).

- Les minéraux argileux eux mêmes (DERIBERE (17), GRIM (31), SIEGL (63), WEIL-MALHERBE (72).

- Les ions ferriques présents dans la charpente cristalline de ceux-ci.

Cette hypothèse n'a jamais reçu, jusqu'ici, de confirmation expérimentale. Nous avons cherché à en fournir.

Pour que les ions ferriques intrastructuraux puissent intervenir, il faut qu'ils soient accessibles aux réactifs, et que ces derniers soient adsorbés à la surface de l'argile.

La réactivité des ions ferriques inclus dans la charpente cristalline de la montmorillonite a été démontrée au Laboratoire dans des essais préliminaires: c'est ainsi qu'un courant d'hydrogène sulfuré transforme la montmorillonite en une masse noirâtre contenant du sulfure de fer; ceci prouve que l'hydrogène sulfuré est parvenu à atteindre ces ions ferriques. BRINDLEY (12) a d'ailleurs pu réduire les ions ferriques de la chamosite en employant un courant d'hydrogène et de vapeur d'eau.

D'autre part, lorsqu'on emploie des minéraux argileux purifiés, dont nous donnerons la préparation dans le chapitre II, seuls les corps qui se fixent sur le minéral sont susceptibles de s'oxyder:

Les leucobases des colorants cationiques (vert malachite, bleu de méthylène, violet hexaméthylé, etc..) se fixent sur la montmorillonite sodique (Mt-Na), puis s'oxydent, et l'argile prend la teinte correspondante à celle du colorant en milieu légèrement alcalin (pH 8 à 9).

Au contraire, les leucobases de colorants anioniques tels que le vert à l'acide, le jaune de métanile, l'indigosulfonate de sodium, ne se colorent pas, car elles ne sont pas adsorbées.

Enfin, lorsque la fixation de certains corps est minime, ou labile, l'oxydation est faible: c'est le cas avec le phénol, le glutathion réduit, qui se fixent en petite quantité sur la montmorillonite; le complexe obtenu est cependant susceptible d'oxyder par la suite l'iodure de potassium en milieu sulfurique (BLOCH et KAYSER) (6).

Il restait donc à prouver que l'agent d'oxydation est bien le fer trivalent intracristallin, et qu'il y a un rapport stoechiométrique entre la proportion de corps adsorbé et oxydé, d'une part, et le taux de fer trivalent réduit à l'état divalent, d'autre part; c'est ce que nous allons montrer dans les Chapitres suivants.

o
o o

- CHAPITRE II -

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES

MISES EN OEUVRE

-

A) - MATIERES PREMIERES:

I) OBTENTION DE LA MONTMORILLONITE PURE:

Nous avons employé la méthode décrite précédemment par BLOCH (5), bien au point au Laboratoire, mais laborieuse. Nous partons d'une bentonite naturelle, la "terre de Taourirt" (x) qui est extraite au Maroc, et qui contient à côté de montmorillonite pure, des oxydes de fer, du mica, de la silice, des carbonates, et une certaine quantité de matières humiques. Le produit naturel, broyé et dispersé dans la soude diluée, est traité en premier lieu dans un supercentrifugeur SHARPLES, afin d'éliminer les particules les plus grossières (oxydes de fer, quartz, mica) et les plus fines (silice colloïdale); on ne garde ainsi que les particules argileuses dont le diamètre équivalent est compris entre 500 et 4000 Å, particules qui sont à la fois les plus pures et les plus actives.

Un traitement par le perhydrol chimiquement pur, permet ensuite l'oxydation totale de la matière organique qui souille toujours le produit naturel.

Finalement, le produit est électrodialysé, afin d'éliminer les carbonates insolubles et les ions qui salient la montmorillonite dans le minéral brut.

La montmorillonite ainsi obtenue est la montmorillonite acide (Mt-H); elle est séchée à 105°C et conservée à l'étuve à 105°C, car elle est hygroscopique. Sa

(x) Nous remercions vivement la Société Française des Glycérines qui a bien voulu mettre gracieusement à notre disposition, la Terre de Taourirt utilisée dans nos expériences.

capacité de fixation et d'échange des cations minéraux, déterminée par la méthode de GLAESER (26-27), est de 93 m.équ. de cation pour 100 g. de produit séché à 105°C.

Au moment de l'emploi, la montmorillonite est privée de l'air occlus ou adsorbé, d'après la technique de BLOCH (5) inspirée des travaux de DAMIENS (16) relatifs aux oxydes de terres rares: le minéral argileux est dispersé dans l'éther de pétrole, puis soumis lentement à l'action du vide. Ce traitement est renouvelé trois ou quatre fois.

2) PREPARATION DE MONTMORILLONITES SATUREES PAR DIFFERENTS CATIONS.

a) Montmorillonite sodique (Mt-Na).

Elle se prépare en traitant Mt-H par la quantité de soude correspondant exactement à la capacité d'échange des bases (BLOCH)(5). Après une agitation prolongée, la suspension communique à l'eau un pH de 8,3. GOMMERY (29) a montré que dans ces conditions, Mt-Na ainsi préparée ne contenait pas de soude libre.

b) Montmorillonites argentiques et cuivriques : (Mt-Ag) et (Mt)₂=Cu.

A partir de Mt-Na, nous préparons les montmorillonites saturées par divers cations, tels que (Ag)⁺ et (Cu)⁺⁺, en agitant Mt-Na dispersée dans l'eau distillée, avec une solution concentrée d'un sel correspondant: NO₃Ag ou SO₄Cu.

Après 3 heures d'agitation, la suspension argileuse est centrifugée, le culot est repris par une nouvelle quantité de solution saline et soumis à une nouvelle agitation. Ces opérations sont répétées deux ou trois fois consécutives, de telle façon que l'ion (Na)⁺ qui saturait Mt-Na soit totalement déplacé par l'autre cation. Finalement, le produit est lavé jusqu'à élimination de l'excès de sel, puis séché à l'étuve à 105°C.

Le traitement direct de Mt-H par les solutions de NO_4Ag ou de SO_4Cu n'est pas à recommander car, même en prolongeant les agitations et en les renouvelant 6 à 7 fois, la saturation de Mt-H par les cations correspondants n'est pas complète.

3) OBTENTION DES AUTRES MINERAUX ARGILEUX UTILISES DANS CE TRAVAIL:

- Afin d'étudier l'influence du fer intracristallin sur l'oxydation des corps organiques adsorbés par les argiles, nous avons choisi, en plus de la montmorillonite pure dont nous venons de décrire la préparation, des minéraux voisins de celle-ci et contenant des taux variables d'ions ferriques et ferreux intrastructuraux.

- des produits naturels riches en montmorillonite provenant de gisements marocains et italiens.

- des minéraux du groupe de la montmorillonite: Nontronite, hectorite.

- des minéraux voisins:
Kaolinite, glauconie, talc.

a) Produits naturels riches en montmorillonite.

Indépendamment de la montmorillonite extraite de la "Terre de Taourirt", nous avons étudié la "terre à dégraisser" du Djebel Ghassoul (x), la bentonite de Ponza et le Clarsol M.B.O.

La terre du Djebel Ghassoul:

D'origine marocaine, c'est un minéral pur appartenant au groupe des montmorillonites (MILLOT)(57 bis). Nous avons employé le produit naturel non purifié.

(x) Nous remercions très sincèrement Monsieur le Professeur MILLOT, qui a mis aimablement à notre disposition de nombreux échantillons d'argile, et notamment la Terre du Djebel Ghassoul, la glauconie et le kaolin de Saint-Austell.

La bentonite de Ponza (x)

D'origine italienne, elle contient, à côté de montmorillonite pure, des oxydes de fer qui auraient pu gêner nos essais. Nous les éliminons par action d'une solution d'acide citrique à 8 pour 1000, suivie d'un lavage abondant à l'eau distillée. Cette méthode permet l'élimination de la totalité des oxydes de fer mélangés à l'argile, à l'exclusion du fer intracristallin.

Le Clarsol M.B.O. (xx)

Ce produit commercial, riche en montmorillonite, a été purifié par électrodialyse, puis séché à 105°C.

b) Minéraux du groupe de la montmorillonite.

Nontronite: (xxx)

L'échantillon étudié provient de Madagascar (Route d'Ambano, Antsirabé). Il est très riche en fer, comme nous le montrerons page 53. Il n'est pas impossible qu'une petite partie du fer trivalent contenu dans ce produit soit constituée par de l'oxyde de fer mélangé au minéral argileux; étant donné que nous n'avions à notre disposition que quelques grammes de cette nontronite, nous n'avons pu la purifier par supercentrifugation, ni par perfusion citrique.

Hectorite (xxxx)

Le produit que nous employons est la "Spécialité R-3556". Il a été purifié par électrodialyse, puis par

(x) Nous remercions vivement la Société S.O.C.O.M.A. qui a mis gracieusement cette bentonite à notre disposition.

(xx) Nous remercions vivement la Société C.E.C.A. qui nous a fourni gracieusement ce type de Clarsol.

(xxx) Nous adressons nos vifs remerciements à Mademoiselle CAILLERE, Sous-Directeur du Museum, qui a bien voulu nous confier cet échantillon de nontronite.

(xxxx) Nous remercions la Société R.T. VANDERBILT (U.S.A.), qui nous a fait parvenir l'hectorite.

lavage à l'acide chlorhydrique 0,05 N , afin d'éliminer en totalité les carbonates alcalino-terreux que contient ce produit.

C) Minéraux voisins:

Kaolinite:

L'échantillon étudié est le kaolin de Saint-Austell (Cornouailles). C'est une kaolinite typique que nous n'avons pas eu à purifier. Elle provient des collections de Monsieur le Professeur MILLOT, de même que la glauconie.

Glauconie:

Le produit utilisé est une glauconie typique. Nous avons jugé inutile de le purifier.

Talc.

Nous employons le talc officinal, lavé à l'acide chlorhydrique 0,05 N , afin d'éliminer les traces de sels solubles qu'il peut contenir.

4) CORPS ORGANIQUES DONT LA FIXATION ET L'OXYDATION
ONT ETE ETUDIES DANS CE TRAVAIL:

Des résultats antérieurs (KAYSER et BLOCH) (4I) ont montré que, parmi les ions oxydables, seuls le sont effectivement, ceux qui peuvent se fixer sur la montmorillonite (voir p. 15). Ce sont notamment les leucobases des colorants cationiques: Vert malachite, violet hexaméthylé, parafuschine, bleu de méthylène, vert de méthylène, etc...

A la lumière de ces résultats, nous employons dans nos expériences quelques amines facilement oxydables: (benzidine, diphenyl-amine), le tétraméthyl-diaminodiphenyl-méthane ou hydrocarbure de MISCHLER, connu pour donner une matière colorante bleue en présence d'oxydants tels que le bioxyde de plomb; les leucobases du vert

malachite et du violet hexaméthylé. Ces trois derniers produits ont été préparés au Laboratoire. En effet, les produits commerciaux sont impurs et contiennent parfois des substances réductrices, gênant les réactions d'oxydation: c'est notamment le cas pour la "leucofuschine" et le "leucoviolet hexaméthylé" commerciaux.

a) Préparation de l'hydrocarbure de MISCHLER
(BAUD) (3):

Dans un ballon à fond rond de 100 cm³ environ, on introduit dans l'ordre:

20 cm³ de diméthylaniline

8 cm³ de solution de formaldéhyde à 40 pour 100.

21 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

On adapte un réfrigérant à reflux et on chauffe au bain de sable aux environs de 200°C, pendant une heure.

Après refroidissement, on ajoute de la lessive de soude à 40 pour 100 jusqu'à cessation de précipité. On essore sur buchner et on lave abondamment, d'abord à l'eau distillée, puis à l'alcool à 60c, jusqu'à élimination des réactifs en excès.

Finalement, on sèche le produit obtenu, à l'étuve à vide, à 40°C. L'hydrocarbure de MISCHLER ainsi préparé se présente sous forme de légers cristaux très blancs, relativement stables à l'air. Nous l'utilisons en solution chlorhydrique à 1 pour 100 et à un pH compris entre 5 et 6.

b) Préparation de la leucobase du Vert malachite:

On fait réagir, selon une technique analogue à celle employée dans la préparation de l'hydrocarbure de MISCHLER:

8 cm³ de diméthylaniline

2,2 g. de benzaldéhyde.

21 cm³ d'acide chlorhydrique dilué au $\frac{1}{2}$

On chauffe au bain de sable à 200°C pendant une vingtaine d'heures.

La leucobase est ensuite précipitée par addition d'un excès de carbonate neutre de sodium en solution aqueuse.

On essore sur buchner et on lave rapidement à l'eau distillée bouillie et refroidie, puis à l'alcool à 60°, pour éliminer la diméthylaniline et le benzaldéhyde en excès.

On sèche dans le vide, à 40°C, pendant 24 heures. La leucobase est utilisée sous forme de chlorhydrate, en solution à 1 pour 100, dont le pH est voisin de 6.

Nous avons également préparé ce leucodérivé en adoptant la technique que nous allons décrire ci-après à propos de l'obtention de la leucobase du violet hexaméthylé.

c) Préparation de la leucobase du violet hexaméthylé:

La méthode employée consiste à réduire le colorant par un agent approprié.

Parmi les réducteurs employés, seul le sulfite acide de sodium nous a donné satisfaction. En effet, l'hydrogène naissant, en présence de palladium colloïdal, fournit un produit de réduction trop avancée, puisque le bioxyde de plomb ne le recolore pas.

En absence de catalyseur, la réduction par l'hydrogène naissant n'est jamais totale. De même, l'anhydride sulfureux ne décolore que lentement le violet

hexaméthylé, et les résultats sont difficilement reproductibles.

La solution commerciale à 42 pour 100 de sulfite acide de sodium nous a, par contre, donné des résultats satisfaisants:

0,50 g. de violet hexaméthylé sont dissous dans 250 cm³ d'eau distillée bouillie et refroidie jusqu'aux environs de 60°C. Cette solution est filtrée, afin d'éliminer le colorant qui ne s'est pas dissous.

On place dans un erlenmeyer dont la capacité est voisine de 1 litre:

200 cm³ de la solution au dixième de sulfite acide de sodium; on y ajoute 20 à 30 cm³ d'acide chlorhydrique dilué au $\frac{1}{10}$.

On verse par petites portions la solution de colorant dans la solution de bisulfite, en agitant constamment jusqu'à décoloration totale.

Le mélange incolore est ensuite amené à pH 5 par addition de soude normale.

La solution ainsi obtenue contient un excès de sulfite acide de sodium qui empêche l'oxydation du leuco-dérivé formé, au contact de l'air. Elle se trouble parfois à la longue: l'action de l'acide chlorhydrique sur le bisulfite de sodium peut en effet déterminer la formation de soufre colloïdal qui précipite lentement. Cette précipitation n'est pas gênante; il suffit de filtrer la solution au moment de l'emploi.

Nous avons vérifié que de telles solutions bisulfitiques de leucobases se recolorent instantanément sous l'action d'oxydants tels que l'eau oxygénée à 20 volumes ou de perchlorure de fer. Nous verrons ci-après (page 36) que l'excès de sulfite acide de sodium ne perturbe pas la réaction que nous étudions, car l'anion (SO_3)-- n'est pas adsorbé par la montmorillonite ou les argiles en général.

B) TECHNIQUES.-
=====

Le corps oxydable est agité avec la montmorillonite acide (Mt-H) en phase aqueuse; nous n'employons pas la montmorillonite sodique (Mt-Na), car cette dernière donne une suspension extrêmement stable, difficile à briser par centrifugation.

Le complexe coloré obtenu est centrifugé, lavé et séché:

3 g. de Mt-H purifiée et exempte d'air occlus (voir page 18) sont traités, dans un tube à centrifugation de 125 cm³, par 10 cm³ d'eau distillée bouillie et refroidie.

On laisse en contact 1 heure, pendant laquelle l'argile gonfle au maximum. On introduit ensuite 80 cm³ de solution aqueuse de leucodérivé, ou de solution aqueuse d'acétate de benzidine: les solutions employées ayant un pH toujours compris entre 5 et 6; en effet, la fixation du cation étudié s'effectue d'autant plus facilement que le pH de la phase aqueuse est plus voisin de la neutralité.

Après agitation, la suspension est centrifugée, le culot est traité par une nouvelle quantité de leucodérivé et les mêmes opérations sont renouvelées plusieurs fois.

L'argile se colore progressivement; la coloration maxima est obtenue au bout d'une dizaine d'agitations. Le produit recueilli après la dernière centrifugation est lavé à l'eau distillée bouillie, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorent plus en présence de bioxyde de plomb, ce qui prouve l'élimination totale de l'excès de leucodérivé.

L'argile ainsi colorée contient aussi du leucodérivé adsorbé, dont une partie seulement s'est transformée en matière colorante par oxydation.

Il est à noter que les solutions de leucobases obtenues par action du sulfite acide de sodium sur les

colorants, ont un titre relativement faible (correspondant à 2 ou 3 g. pour 1000). Elles contiennent de plus une certaine quantité d'ions (Na)⁺. Aussi, la fixation des leucobases sur la montmorillonite est plus difficile dans ce cas, puisque le cation organique et l'ion (Na)⁺ entrent en concurrence au cours de la fixation.

Lorsqu'on emploie de telles solutions, il faut pratiquer des agitations successives de l'argile et du réactif pendant une vingtaine d'heures.

C).- METHODES DE DOSAGE.-

=====

I°) Solubilisation du fer contenu dans les minéraux argileux, sans modification de son degré d'oxydation.
=====

De nombreux auteurs publient des analyses de minéraux argileux, comportant notamment leur teneur en oxydes ferrique et ferreux; mais ils exposent rarement les méthodes qu'ils ont employées.

SOULE (64) et SEIL (62), emploient un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique pour détruire le minéral, puis dosent le fer divalent ainsi solublisé, grâce à une solution de sulfate cérique. GROVES (32), utilise le permanganate de potassium. ALLISON (2) emploie la même méthode pour doser le fer divalent dans les verres. COREY et JACKSON (15) emploie indifféremment l'acide fluorhydrique ou la fusion alcaline pour solubiliser la totalité du fer contenu dans les argiles.

Nous avons utilisé la technique classique de TRAEDWELL (69), telle qu'elle est décrite dans CHARLOT (14).

Elle consiste à réaliser la destruction du silicate par l'acide fluorhydrique en atmosphère de gaz carbonique, puis reprendre le résidu par l'acide sulfurique dilué au 1/5. Le fer divalent peut être ensuite dosé par manganimétrie.

Une prise d'essai exactement pesée de montmorillonite pulvérisée, tamisée et séchée à 105°C , comprise entre 1 et 2 grammes, est placée dans un tube à centrifugation en verre Pyrex épais d'une contenance voisine de 150 cm^3 . Ce tube est introduit dans un bain de paraffine maintenu en premier lieu à une température de 90°C . On verse dans le tube quelques cm^3 d'eau distillée bouillie et refroidie, puis 10 cm^3 d'acide sulfurique dilué au 1/5. On adapte un bouchon de caoutchouc percé de deux trous permettant le passage d'un courant de gaz carbonique. On fait passer le courant gazeux pendant 3 à 4 minutes, afin de chasser l'air. On débouche ensuite rapidement le tube et on y introduit 10 cm^3 de solution commerciale d'acide fluorhydrique à 40 pour 100. Le tube est alors chauffé au bain de paraffine à 90°C pendant 1 heure; il est agité de temps en temps.

Il est à noter que l'attaque du verre Pyrex par l'acide fluorhydrique est négligeable.

On élève ensuite la température jusqu'à 120°C pendant 1 heure afin de chasser l'excès d'acide fluorhydrique.

2°) Dosage du fer divalent:

=====

La destruction du silicate une fois terminée, le fer ferreux est à l'état de complexe fluorhydrique en solution dans l'acide sulfurique. Nous l'avons dosé par manganimétrie, ou, parfois, à l'aide de l'orthophénantroline.

a) Dosage manganimétrique:

Le contenu du tube est transvasé dans une fiole jaugée de 100 cm^3 , le tube est rincé à l'eau distillée bouillie et refroidie, les liquides de lavage sont réunis dans la fiole jaugée et complétés à 100 cm^3 .

On prélève 20 cm^3 de la solution, et l'on titre directement par MnO_4K 0,05 N avec une microburette graduée en 1/100 de cm^3 .

L'addition d'acide borique à la solution ferreuse, conseillée par CHARLOT (I4), afin de complexer éventuellement l'acide fluorhydrique libre, s'est révélée inutile dans nos dosages. Plusieurs essais témoins nous ont permis de contrôler l'exactitude de cette méthode.

0,20 g. de sulfate ferreux ammoniacal, correspondant à 0,0285 g. de fer divalent, sont dosés dans les conditions décrites ci-dessus. Nous retrouvons des quantités de sulfate ferreux ammoniacal, allant de 0,205 g. à 0,207g., soit 0,029 g. de fer divalent.

b) Dosage colorimétrique du fer divalent par l'orthophénantroline:

- Méthode générale:

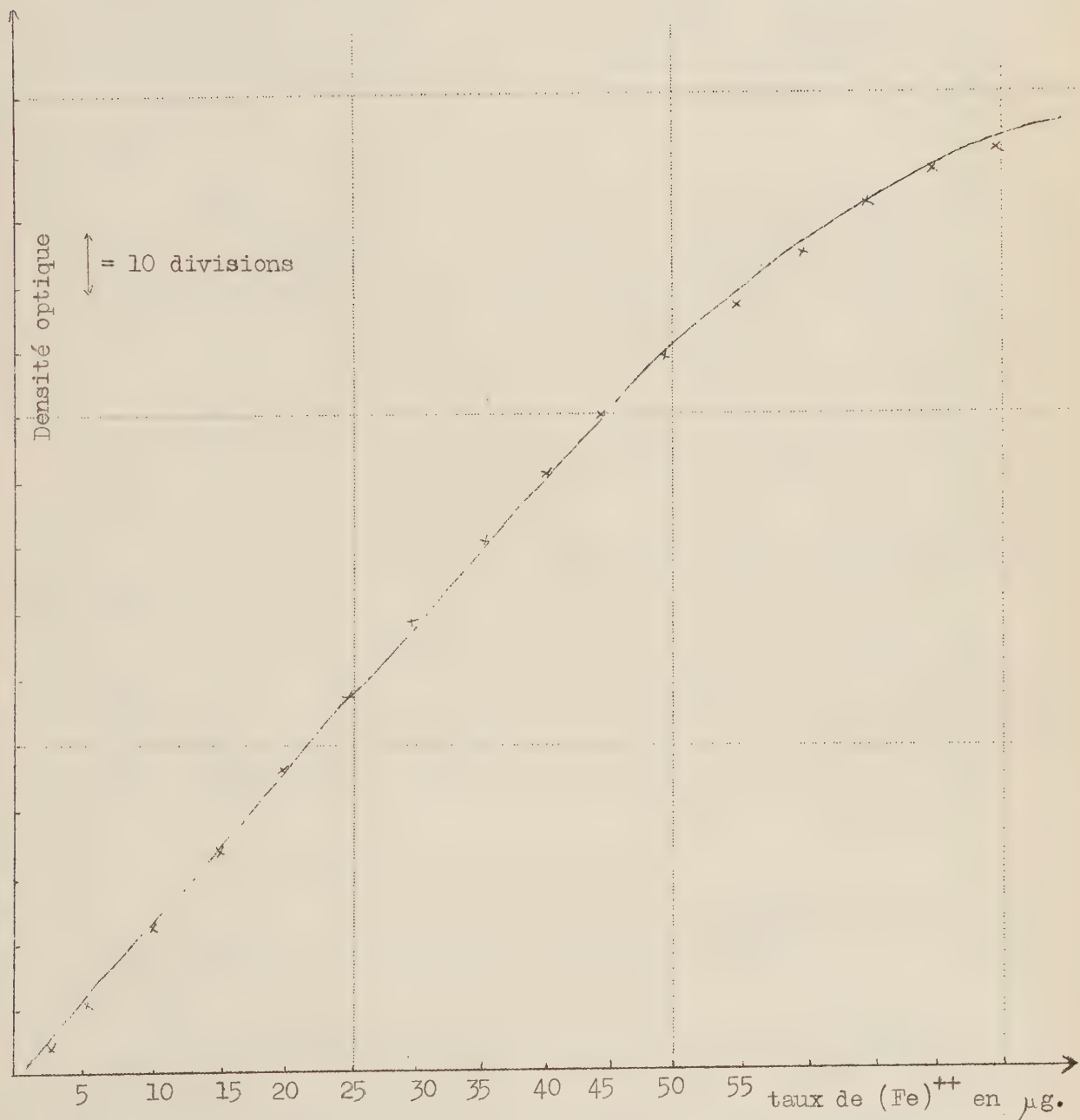
- Les ions ferreux réagissent avec l'orthophénantroline pour donner un complexe soluble coloré en rouge, stable entre pH 3 et pH 9, qui peut être dosé colorimétriquement en employant la lumière verte ayant une longueur d'onde de 5.100 unités Å.

Pour préparer une gamme étalon, nous employons une solution de sel de Mohr à 0,175 g par litre. Un cm³ de cette solution correspond à 25 μ g de fer.

Dans une série de 10 tubes à essais, nous plaçons des quantités croissantes de la solution ferreuse étalon, de manière à obtenir des teneurs en fer allant de 2,5 μ g à 75 μ g. Les tubes sont complétés à 20 cm³ avec une solution acéto-acétique à pH 5, additionnés de 1 cm³ de solution de chlorhydrate d'orthophénantroline à 0,50 pour 100, puis placés à l'obscurité pendant 5 minutes; la coloration rouge orange atteint alors son maximum; elle est dosée à l'aide du photo-colorimètre COLEMAN, en employant la longueur d'onde de 5.100 Å recommandée par CHARLOT (I4).

Ceci nous permet d'établir la courbe d'étalonnage que nous reproduisons ci-après (courbe N° I). On peut voir que la loi de BEER LAMBERT est vérifiée pour des teneurs en fer allant de 0 à 40 μ g par tube à essais.

COURBE N° I:



COURBE DE DOSAGE DE L'ION FERREUX PAR LA METHODE

COLORIMETRIQUE A L'ORTHOPHENANTROLINE

Longueur d'onde: 5.100 Å

Application au dosage du fer divalent dans les argiles:

- Après la destruction sulfo-fluorhydrique de 2 g. d'argile, le liquide de destruction est complété à 100 cm³ avec de l'eau distillée bouillie et refroidie. On en prélève 2 cm³, et cette prise d'essai est neutralisée jusqu'à obtention d'un pH voisin de 4, par de l'ammoniaque à 5 pour 100, puis tamponnée à pH 5 par 10 cm³ de tampon acéto-acétique, et finalement complétée à 20 cm³. On ajoute alors 1 cm³ de la solution de chlorhydrate d'orthophénantroline et on mesure la coloration apparue après 5 minutes de séjour à l'obscurité.

Discussion de la méthode:

- Cette méthode colorimétrique s'est révélée inapplicable au dosage du fer divalent après destruction sulfo-fluorhydrique des argiles. En effet, à pH 5, les fluosilicates précipitent et communiquent aux liqueurs une opacité gênante qui introduit une erreur systématique par excès de l'ordre de 10 pour 100.

La suspension de fluosilicate n'étant pas stable, il ne nous a pas été possible d'introduire un facteur correctif comme l'ont fait BARRIOL et CHEVALIER (2 bis) à propos de la colorimétrie de liquides biologiques présentant une turbidité notable.

Dans ces conditions, seule la méthode manganimétrique, exposée dans le paragraphe (a) nous a fourni un dosage correct du fer divalent dans les argiles.

Nous avons cependant utilisé la méthode colorimétrique à l'orthophénantroline pour doser les faibles quantités de fer divalent mises en liberté dans les liquides de centrifugation, lorsque la montmorillonite est agitée avec l'hydrocarbure de Mischler et la leucobase du vert malachite; les résultats obtenus ont été satisfaisants.

3°) Dosage du fer trivalent:

Le fer à l'état trivalent est déterminé par différence entre le fer total contenu dans l'argile originale et le fer divalent dosé comme ci-dessus.

Le traitement par l'acide sulfurique concentré bouillant, selon une technique inspirée de la méthode de KJELDAHL, relative à la détermination de l'azote organique, s'est révélé insuffisant; il donne des résultats difficilement reproductibles et presque toujours

entachés d'une erreur par défaut. Aussi avons-nous employé la méthode générale, décrite par BLOCH (5), permettant de doser à la fois la totalité du fer, l'aluminium et le silicium.

Elle consiste à fondre une partie de la montmorillonite pulvérisée et tamisée, et quatre parties de carbonate neutre de sodium, dans une capsule de platine.

Lorsqu'on ne cherche à doser que le fer, on traite le résidu de la fusion par de l'acide chlorhydrique concentré; on évapore jusqu'à siccité, afin d'obtenir une floculation totale de la silice et d'éliminer l'excès d'acide chlorhydrique qui pourrait fausser le dosage par le permanganate; puis on reprend le résidu par de l'acide sulfurique dilué au 1/5 qui dissout la totalité du fer.

La solution sulfurique une fois complétée à un volume connu, trois prises d'essai aliquotes sont mises en contact, dans de petits erlenmeyers, avec de l'hydrogène naissant.

Les ions ferriques sont ainsi réduits à l'état ferreux, et les dosages ultérieurs par le permanganate 0,05 N, nous donnent la teneur de la prise d'essai en fer total.

La fusion alcaline, relativement longue, a pu être avantageusement remplacée par:

La destruction sulfo-fluorhydrique décrite page 27, puisque cette méthode ne modifie pas les valences du fer contenu dans le produit initial. Il est possible de doser sur la même liqueur de destruction, directement le fer divalent, puis, après réduction, le fer total.

Dans ce but, 10 cm³ de solution sulfurique, débarrassée de l'excès d'acide fluorhydrique, comme il a été dit, sont réduits par l'hydrogène naissant, obtenu en introduisant 2 à 3 g. de zinc pur en pastilles dans la prise d'essai.

Cette dernière est portée à l'étuve à 60°C afin d'obtenir un dégagement abondant et régulier d'hydrogène.

Au bout de 30 minutes, après avoir vérifié que la réduction est bien complète, la solution ferreuse ainsi obtenue est refroidie, débarrassée de l'excès de zinc par filtration sur laine de verre, et dosée par le permanganate 0,05 N.

Les résultats des deux méthodes concordent de façon satisfaisante, ainsi qu'en témoignent les valeurs trouvées dans des essais comparatifs:

Taux de fer total contenu dans Mt-H, exprimé en fer, et rapporté à 100g. de produit séché à 105°C.

- Après fusion alcaline.: 2,07 - 2,02 g.

- Après destruction
sulfo-fluorhydrique---: 2,03 - 2,02 - 2,01 g.

Moyenne : 2,03 g. de fer total.

Taux de fer divalent contenu dans Mt-H, exprimé en fer et rapporté à 100 g. de produit séché à 105°C.

0,13 - 0,13 - 0,14 g.

Moyenne: 0,13 g de Fer divalent pour 100 g.

La teneur en fer trivalent est alors de:

$(2,03 - 0,13) = 1,90$ g pour 100g d'argile séchée à 105°C).

4°) Dosages en présence de corps organiques adsorbés,
du fer divalent et du fer total contenus dans la montmo-
rillonite.

La destruction sulfo-fluorhydrique est pratiquée sur 2 g. de montmorillonite ayant fixé le corps organique, lavée à l'eau distillée bouillie, puis séchée à l'étuve à 105°C.

La solution ainsi obtenue contient:

-- Le fer divalent et le fer trivalent sous forme de complexes fluorhydriques stables et solubles en milieu sulfurique.

-- La silice sous forme de suspension colloïdale.

-- Le colorant formé, ainsi que la leucobase fixée mais non oxydée.

Il nous faut donc doser le fer en présence de ces différentes substances.

- Pour que le dosage manganométrique soit correct, il faut d'abord éliminer le colorant et la leucobase.

Nous employons dans ce but du charbon actif chimiquement pur MERCK, qui retient en même temps la silice colloïdale.

- 3 à 4 g. de charbon actif sont disposés sur un entonnoir à plaque de verre fritté d'Iena, de porosité G3, puis humectés d'eau, lavés abondamment par de l'acide sulfurique dilué au 1/10, afin d'éliminer les traces de fer trivalent que ce produit contient toujours, et finalement lavés à l'eau distillée. Le liquide de destruction sulfo-fluorhydrique est ensuite versé sur la couche de charbon purifié; il est recueilli dans une fiole à vide, placé dans un matras jaugé de 100 cm³ et amené à 100 cm³ avec de l'eau distillée bouillie.

Le fer divalent est titré directement par manganimétrie sur une partie aliquote égale à 20 cm³.

Le fer total est titré également par manganimétrie après réduction par l'hydrogène naissant, sur une prise d'essai de 10 cm³.

4°) Discussion:

a) Nos essais préliminaires montrent que dans tous les cas, le colorant est fixé par le charbon actif; au contraire, la leucobase n'est jamais totalement éliminée par cette méthode, il en subsiste de petites quan-

tités qui, ne gênent en rien le dosage manganométrique ultérieur et peuvent même servir d'indicateur coloré. En effet, lorsque le permanganate a oxydé tout le fer divalent, le moindre excès réagit sur la leucobase en solution et fait apparaître une coloration jaune-vert facile à apprécier.

b) On pouvait craindre, d'autre part, que la leucobase libérée par la destruction sulfo-fluorhydrique ne réduise le fer trivalent également libéré dans les mêmes conditions.

Cette hypothèse est peu vraisemblable, car le fer trivalent est introduit sous forme d'un complexe fluorhydrique stable du type $(\text{Fe}, \text{F}_6)^{---}(\text{I4})$. On sait d'autre part, que le potentiel red-ox du fer en milieu fluorhydrique est très fortement augmenté, ce qui explique la stabilité des ions ferriques dans de telles conditions (HEIN) (38).

Quoiqu'il en soit, pour infirmer cette hypothèse, nous avons chauffé dans les conditions habituelles de la destruction sulfo-fluorhydrique, un sel ferrique, une leucobase, et nous avons dosé le fer divalent formé.

- Une prise d'essai de 20 cm³ d'une solution d'alun ferrique à 5,20 g. pour 100, contenant ainsi 0,12g. de fer trivalent, est placée dans un tube en verre Pyrex, additionnée de 15 cm³ d'acide sulfurique dilué au 1/5, de 15 cm³ d'acide fluorhydrique commercial et de 0,20 g. d'hydrocarbure de Mischler.

Après chauffage au bain de paraffine pendant deux heures dans les conditions décrites page 27, puis passage sur charbon actif, nous trouvons dans deux essais différents:

0,00067 et 0,00070 g. de fer divalent apparu, ce qui correspond à 0,55 g pour 100 g. de fer ferrique mis en expérience: erreur négligeable dans nos dosages.

c) Nous avons voulu vérifier que l'emploi de charbon actif ne modifie pas les teneurs en fer diva-

lent et trivalent au cours de nos dosages.

TENDELOO et DE VRIES (67) l'avaient déjà indiqué, mais nous avons préféré nous en rendre compte dans nos conditions expérimentales.

Nous préparons un mélange de:

- (0,456g de sel de Mohr, soit 0,065g de fer divalent.
- (0,51g d'alun ferrique, soit 0,058g de fer trivalent.
- (10 cm³ de solution aqueuse de vert malachite à 0,50g pour 100.
- (10 cm³ de solution commerciale d'acide fluorhydrique à 40 pour 100.
- (10 cm³ d'acide sulfurique dilué au 1/5.

Après chauffage durant deux heures dans les conditions habituelles, nous filtrons sur charbon actif, puis dosons le fer.

Les quantités trouvées sont les suivantes:

- 0,063g de fer divalent au lieu des 0,065g mis en oeuvre,
- 0,059g de fer trivalent au lieu des 0,058g mis en oeuvre.

Ceci montre que la filtration sur charbon actif n'influence pas les résultats des dosages de fer.

d) Action de l'excès de sulfite acide de sodium sur le fer intracristallin.

Nous avons dit, page 24 que nous conservons certaines des leucobases que nous préparons, en présence d'un léger excès de sulfite acide de sodium.

A priori, cet excès ne doit pas provoquer la réduc-

tion des ions ferriques intracristallins. En effet, l'anion sulfureux, comme tous les anions, n'est pas fixé par la montmorillonite et, n'arrivant pas au contact des feuillets argileux, il ne peut réduire le fer intracristallin.

Nous avons voulu cependant vérifier cette hypothèse:

1,50g. de Mt-H sont agités pendant deux heures avec 80 cm³ de solution bisulfite commerciale diluée au 1/10. Après centrifugation, le culot argileux est repris par de l'eau distillée, jusqu'à élimination totale du bisulfite dans les eaux de lavage (contrôlée par la non-décoloration de la solution iodo-iodurée). Finalement, l'argile est détruite par le mélange sulfo-fluorhydrique.

Les dosages du fer divalent nous donnent:

0,20 - 0,18 g de fer divalent pour 100g de Mt-H séchée à 105°C, alors que Mt-H non traitée par le bisulfite contient 0,14 - 0,13g de fer divalent pour 100g.

La quantité de fer trivalent réduit par le bisulfite est donc faible: 0,05 à 0,07 g. de fer pour 100 g, ce qui correspond à 0,9 et 1,1 m.équ. de fer divalent formé, alors que l'action des leucodérivés sur la montmorillonite se traduit par l'apparition de 30 à 35 m.équ. de fer divalent.

e) On pouvait craindre que le traitement de l'argile par le perhydrol, employé afin de la débarrasser des matières organiques naturelles (voir page 17), favorise l'adsorption d'oxygène naissant par la montmorillonite. Cet oxygène pourrait perturber le dosage, malgré le traitement de l'argile par l'éther de pétrole, destiné à éliminer l'air occlus ou adsorbé.

Cette hypothèse s'est révélée sans fondement: nos dosages montrent que la montmorillonite, non traitée par le perhydrol, contient le même pourcentage de fer divalent (0,13 g pour 100) et de fer trivalent (1,90 g pour 100) intracristallins que la montmorillonite trai-

tée par ce réactif. L'un et l'autre de ces produits oxydent les leucodérivés dans les mêmes conditions.

6°) Dosage de la matière colorante formée à la
=====
suite de l'oxydation des corps organiques fixés par
=====
les minéraux argileux.
=====

Nous avons dit page 15, que seules les substances susceptibles de se fixer sur les minéraux argileux peuvent être oxydées. Les matières colorantes résultant de cette oxydation sont donc fixées sur l'argile; leur désorption est très difficile et fort incomplète, de sorte que nous sommes donc obligés de doser la matière colorante fixée sur la montmorillonite.

L'emploi de solutions réductrices (Cl_2Sn , Cl_3Ti) ne permet pas le dosage volumétrique du colorant adsorbé, car la réaction de décoloration exige un gros excès de réactif réducteur, et n'est pas régulière.

Le dosage par différence entre la quantité totale de corps organique fixé (déterminée par un dosage d'azote) et la quantité de leucodérivé restante (dosée par manganimétrie) n'est pas possible; en effet, la leucobase est partiellement adsorbée par le charbon actif utilisé, afin d'éliminer la matière colorante formée (voir page 33).

Aussi avons-nous été conduits à essayer de repérer la coloration des produits obtenus, grâce au photocolorimètre "Prolabo-Licence TOUSSAINT" (x). La précision des résultats a de beaucoup dépassé notre attente, et s'est montrée satisfaisante.

a) Principe du dosage à l'aide du photocolorimètre TOUSSAINT.

(x) Obligeamment mis à notre disposition par Monsieur le Professeur WAHL.

La méthode consiste à employer un faisceau lumineux filtré par un écran monochromatique, qui se réfléchit sur l'échantillon de poudre colorée convenablement tassé, puis éclaire une cellule photo-électrique reliée à un galvanomètre.

Chaque échantillon coloré est comparé dans les mêmes conditions à une poudre blanche qui sert d'étalon d'intensité lumineuse réfléchie.

Les courbes d'étalonnage de l'appareil sont obtenues en tenant compte uniquement du rapport entre l'intensité lumineuse réfléchie par le "blanc étalon" et l'intensité de la lumière réfléchie par la poudre colorée.

b) Préparation de la gamme étalon.

La gamme étalon est obtenue en fixant sur Mt-Na, mise en suspension dans l'eau distillée, la quantité de colorant correspondant à des doses variant entre 1 et 10 m. éq. de vert malachite, ou de violet hexaméthylé, pour 100 g. de Mt-Na séchée à 105°C (x)

Les divers échantillons d'argile ainsi colorés sont séchés à l'étuve à 60°C, sous un vide partiel correspondant à 100 mm de mercure, ce qui conserve aux échantillons une teneur en eau de 8 g. pour 100, dont il n'y a pas à tenir compte, puisqu'elle est la même pour ceux de la gamme étalon et pour les préparations à doser. Les échantillons colorés sont ensuite pulvérisés et passés au tamis N° 200.

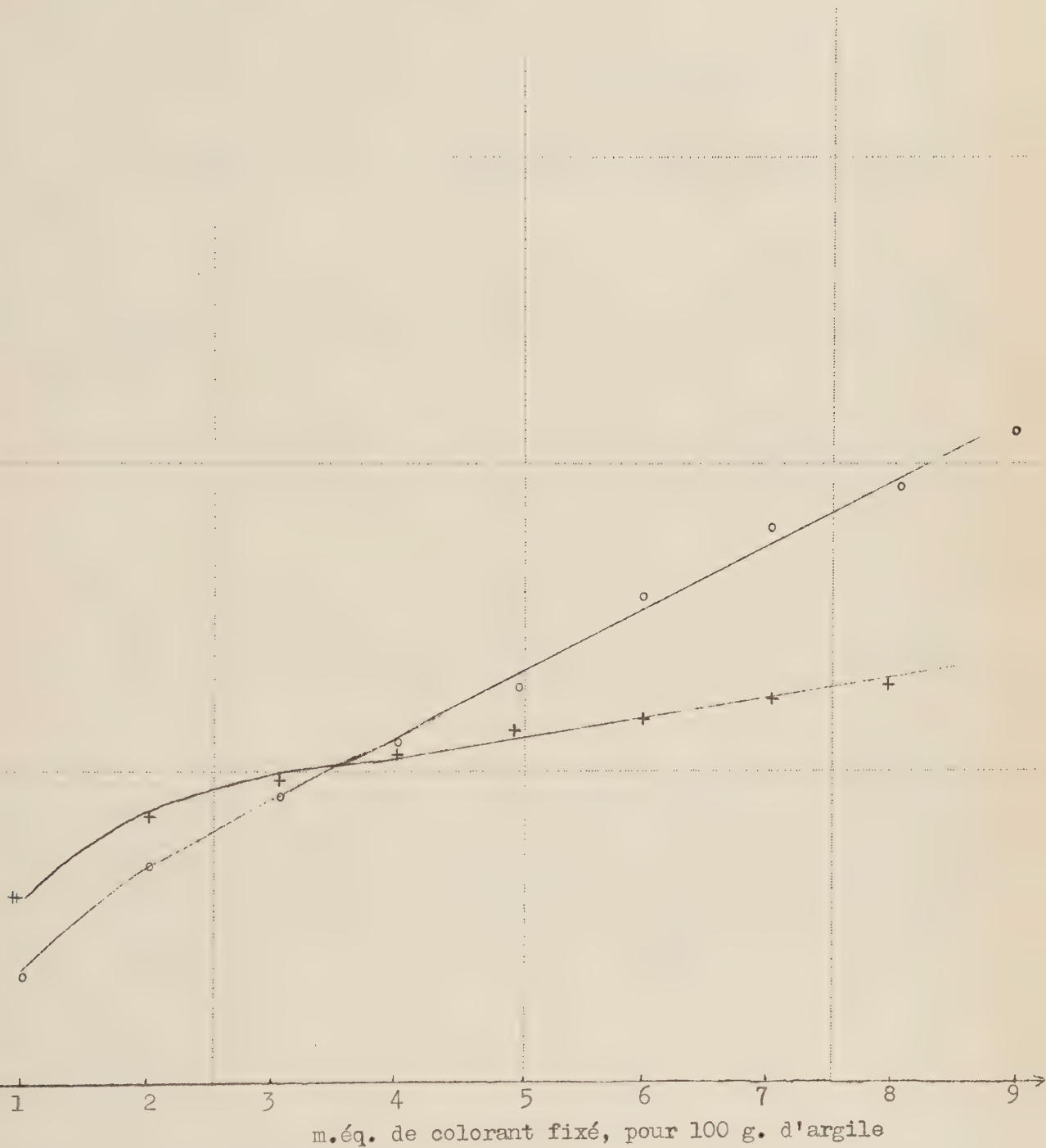
Comme poudre blanche étalon, nous employons du talc tassé. Nous obtenons les courbes d'étalonnage suivantes (voir courbes N°2 et N°3, page 39), relatives aux poudres colorées respectivement par le vert malachite et le violet hexaméthylé.

On voit qu'entre 2 et 8 m.éq. pour 100g de pigment,

(x) Une molécule gramme de ces colorants correspondant à 2 équivalents.

COURBES N° 2 ET N° 3:

Rapport intensité lumineuse réfléchie par le ton blanc
intensité lumineuse réfléchie par la poudre colorée



Courbe n° 2 ooo : Violet hexaméthylé
Courbe n° 3 +++ : Vert malachite.

COURBES D'ETALONNAGE DU PHOTO-COLORIMETRE " TOUSSAINT "

les diagrammes comportent une partie rectiligne, montrant une proportionnalité entre la coloration de la poudre et la quantité de colorant fixé.

Pour des poudres plus fortement colorées, les résultats sont difficilement interprétables.

Les valeurs fournies par le photo-colorimètre "TOUSSAINT" sont reproductibles à ± 5 pour 100 près.

c) Préparation des échantillons de montmorillonite colorée, par suite de l'oxydation des leucobases adsorbées.

Nous employons les solutions de leucobase du vert malachite et du violet hexaméthylé, préparées par action du sulfite acide de sodium sur les solutions aqueuses de colorant (voir page 23) et qui ont un pH voisin de 5.

Par action de volumes variables de telles solutions sur diverses prises d'essai de Mt-H, nous obtenons des produits plus ou moins colorés. Tous les échantillons colorés obtenus sont séchés à l'étuve, sous vide, et à la température de 60°C, pulvérisés et tamisés.

Lorsque la coloration obtenue est trop intense, pour permettre un dosage colorimétrique précis, nous effectuons une dilution au 1/5, et même parfois au 1/10, de la poudre colorée, avec Mt-Na pulvérisée et séchée à 105°C. Le mélange grossier obtenu au mortier est ensuite dispersé dans l'eau distillée à raison de 10 pour 100, afin d'obtenir un mélange intime, puis agité pendant 1 heure, centrifugé, et séché sous vide à 60°C.

- CHAPITRE III -RESULTATS ET DISCUSSIONA) ACTION DES CORPS REDUITS SUR NOTRE MONTMORILLONITE
PURIFIEE:
== == ==

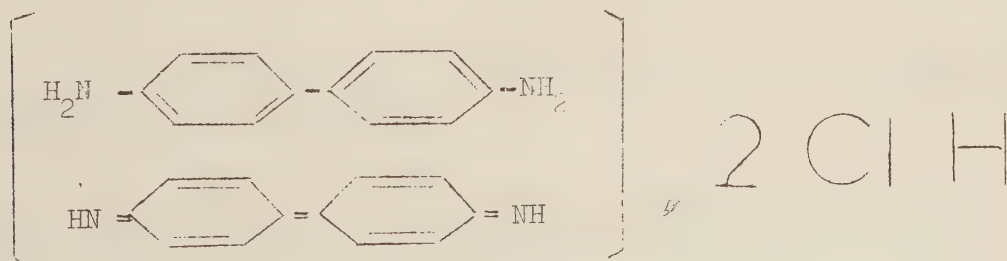
Ainsi que nous l'avons indiqué dans le Chapitre introductif, nous nous sommes proposé de déterminer l'agent qui provoque l'oxydation de certaines substances organiques adsorbables par la montmorillonite. Nous avons pensé que l'oxygène (air occlus, oxygène structural) n'agissait pas directement, que les impuretés oxydantes naturelles, éliminées au cours de la purification de l'argile, n'intervenaient pas (voir pages 17 & 36), et nous avons émis l'hypothèse qu'en définitive, c'étaient les ions $(Fe)^{+++}$ intracristallins (remplaçant isomorphiquement les ions $(Al)^{+++}$ qui étaient responsables des oxydations envisagées.

I.- ESSAIS PRELIMINAIRES:

Nous nous sommes tout d'abord efforcés de déterminer si le taux de fer divalent intracristallin augmentait effectivement lorsque le corps adsorbé se transforme en une matière colorée par suite d'une oxydation.

a) Benzidine:

On sait que cette amine se transforme, par oxydation, en "bleu de benzidine", dont la formule, d'après FEIGL (24), comporte un composé d'addition mériquinofide entre la molécule de benzidine et une molécule de paraquinone-imide:



c) Leucobase du vert malachite.

Nous agitions la leucobase du vert malachite avec la montmorillonite. Le produit (argile-corps organique) ainsi obtenu est coloré en vert.

Les dosages du fer divalent nous montrent que 1,25g de fer divalent sont apparus, pour 100g de complexe.

Là encore, il y a réduction des ions ferriques intracristallins, tandis que le leucodérivé adsorbé se transforme en une matière colorante, qui est très probablement du vert malachite.

d) Vitamine A ou axérophtol.

Nous avons effectué la réaction décrite précédemment par MEUNIER (54), qui consiste à faire agir l'axérophtol, en solution chloroformique, sur Mt-H. Nous obtenons la coloration bleue dont parle cet auteur, mais son intensité est faible, bien que l'axérophtol que nous utilisons ait été préparé dans notre laboratoire par saponification de l'acétate, de vitamine A Roche, puis distillation dans le vide.

Par dessiccation, même à la température ambiante, la coloration bleue fait place à une coloration vert pâle.

Le complexe coloré est détruit par la méthode sulfo-fluorhydrique, et nous obtenons, après dosage manganimétrique, les résultats suivants:

Fer divalent apparu sous l'influence de l'axérophtol:

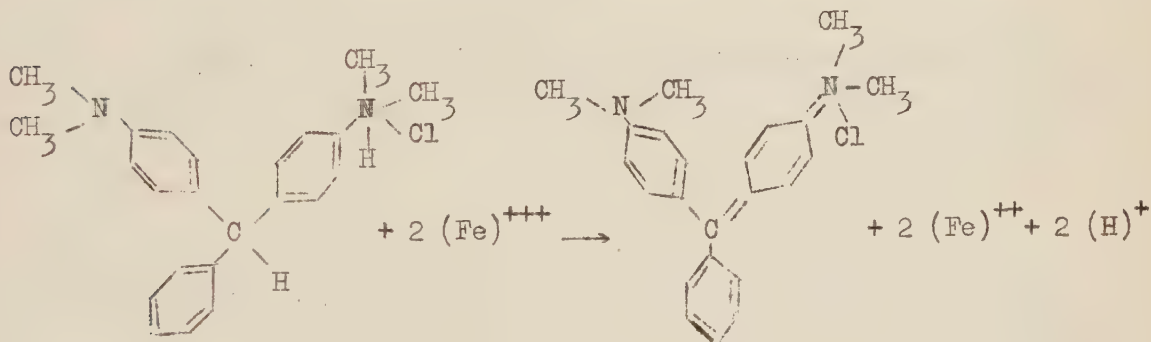
0,24 $\left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right.$ g. de fer pour 100g de complexe.
0,23 $\left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right.$

soit 4 m.équ. pour 100g.

Il semble donc que la faible coloration bleue observée lorsque l'axérophthol se fixe sur notre montmorillonite pure corresponde à une réduction partielle des ions ferriques intracristallins.

2.- RAPPORT ENTRE LA QUANTITE D'IONS FERREUX APPARUS DANS LE MINERAL ARGILEUX ET LA QUANTITE DE MATIERE COLORANTE FORMEE.

La réaction correspondant à l'oxydation de la leucobase du vert malachite, lorsque celle-ci est fixée par la montmorillonite, nous paraît pouvoir s'écrire:



Cette équation met en évidence l'oxydation de l'atome central de carbone du triphénylméthane, et l'apparition d'une forme semi quinonique sur un seul noyau, comme le supposent GRIGNARD (33), ALBERT(1), et SWAIN (66).

On pourrait écrire une équation analogue à propos de la leucobase du violet hexaméthylé.

Il y a donc correspondance entre une molécule de colorant apparu et deux ions ferriques réduits, soit entre 1/2 molécule de colorant et 1 équivalent gramme d'ion ferreux apparu.

Nous avons cherché à déterminer si cette relation est satisfaite lorsque la montmorillonite fixe, puis oxyde les leucobases du vert malachite et du violet

hexaméthylé; nous dosons dans ce but le fer divalent apparu, et le colorant formé, en utilisant les méthodes exposées dans le chapitre II, (pages 37, 38, 40).

Les résultats obtenus sont groupés dans les tableaux N° I et N° 2 (voir page 47.)

Ces chiffres montrent qu'il y a effectivement une concordance satisfaisante entre le pourcentage de fer divalent apparu et la quantité de colorant formé. Rappelons en effet que, si le dosage du fer, est relativement précis, le dosage de l'argile colorée comporte une erreur d'au moins ± 5 pour cent.

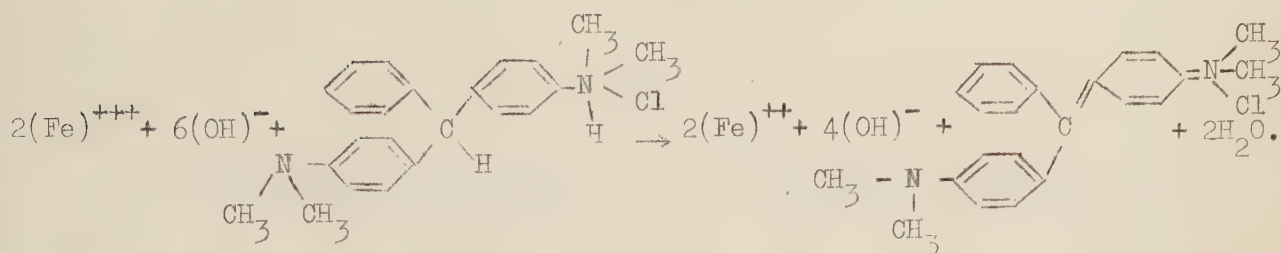
L'oxydation des leucobases adsorbées par la montmorillonite purifiée est donc bien imputable aux ions ferriques intracristallins contenus dans ce minéral argileux.

3°) INTERVENTION EVENTUELLE DES IONS HYDROXYLES INTRACRISTALLINS AU COURS DE L'OXYDATION DES LEUCODERIVES ADSORBES:

Nous avons pensé que les ions hydroxyles intracristallins pouvaient participer à la réaction d'oxydation que nous venons de décrire. BRINDLEY (12) fait en effet intervenir explicitement les ions hydroxyles intracristallins contenus dans la chamosite, minéral voisin de la montmorillonite, lorsqu'il décrit l'oxydation du fer divalent intracristallin contenu dans ce minéral, sous l'influence de l'oxygène de l'air, ou encore la réduction du fer trivalent intracristallin sous l'action de l'hydrogène.

Dans la montmorillonite, les ions $(OH)^-$ sont liés aux ions ferreux et ferriques, et sont d'autre part accessibles aux cations adsorbés, au niveau des trous que constituent les centres des hexagones de la couche d'oxygène externe (Voir schémas N° I et N°2, pages 4 et 5.).

La réaction d'oxydation pourrait alors s'écrire:



Cette équation se traduit donc par une déshydratation de la montmorillonite et une réduction des ions ferriques.

Nos résultats montrent que cette déshydratation ne semble pas se produire au cours de la réduction des ions ferriques sous l'influence des leuco-dérivés adsorbés.

Nous avons cherché à déterminer le pourcentage d'ions $(\text{OH})^{-}$ intra-cristallins en chauffant la montmorillonite, privée au préalable de son eau d'hydratation externe, par dessiccation à 200°C , à une température voisine de 450°C .

Dans le cas du complexe (Mt-corps organique coloré), un tel chauffage carbonise partiellement la matière organique. Aussi, avons-nous chauffé dans des conditions identiques:

- Ig de Mt. ayant adsorbé, puis oxydé le leucodérivé du vert malachite.
- Ig de Mt. ayant fixé directement le colorant préformé.

Les résultats montrent que la perte de poids est identique dans les deux cas: 13,30 g et 13,15 g pour 100.

Il semble donc que les ions $(\text{OH})^{-}$ intracristallins n'aient pas pris part à l'oxydation de la leucobase; ils n'interviennent pas dans la réaction d'oxydation qui a

lieu lorsque la montmorillonite adsorbe, puis oxyde un corps réduit, tandis que le fer trivalent intracristallin se transforme en fer divalent.

- TABLEAU N° I -

=====

Montmorillonite ayant fixé, puis partiellement oxydé la leucobase du vert malachite

	Taux d'ions ferreux formés exprimé en m.éq. pour 100 g. de produit séché à 105°C	Matière colorante formée exprimée en m.éq. pour 100 g. de produit
Essai N° 1	3	5
Essai N° 2	8,9	7
Essai N° 3	21	18,5
Essai N° 4	31,6	36,5

- TABLEAU N° 2 -

=====

Montmorillonite ayant fixé, puis partiellement oxydé la leucobase du violet hexaméthylé.

	Taux d'ions ferreux formés exprimé en m.éq. pour 100 g. de produit séché à 105°C	Matière colorante formée exprimée en m.éq. pour 100g. de produit.
Essai N° 1	6,6	5,6
Essai N° 2	28,9	25
Essai N° 3	27,5	30
Essai N° 4	32	35

4°) SOLUBILISATION D'IONS FERREUX LORSQUE LA MONTMORILLONITE EST AGITEE AVEC UN REACTIF REDUCTEUR.

Nous avons été étonnés de constater que lorsque nous agitions la montmorillonite acide avec des réactifs réducteurs tels que les leucobases du vert malachite ou du violet de méthyle, ou encore la solution d'hydrocarbure de MISCHLER, il se produit une faible libération de fer divalent, qui passe en solution.

Ce dernier a été dosé par la méthode colorimétrique basée sur l'emploi de l'orthophénantroline: nous trouvons, dans tous nos essais, une quantité constante de fer divalent solubilisé, égale à 0,05g de fer pour 100 g d'argile séchée à 105°C. Nous pensons que cette libération d'ions ferreux corresponde à une solubilisation de petites quantités de fer se trouvant aux "cassures" des feuillets argileux.

Le feuillet de silicate n'est pas indéfini; aux endroits où il est cassé, apparaissent des atomes de silicium, de fer, d'aluminium, qui n'ont plus leur liaison normale et qui de ce fait deviennent plus faciles à arracher (voir figure n° I, page 4.).

WEY (73-74) a d'ailleurs prouvé l'existence d'ions $(Al)^{+++}$ et $(Fe)^{+++}$ aux "coins" ou cassures des feuillets: cet auteur arrive à fixer sur ces ions trivalents des anions phosphoriques ou fluorhydriques, ou de l'aluminon.

Notons que récemment MITCHELL et MACKENZIE (58) signalent une libération de fer, après agitations de différentes argiles brutes avec une solution d'hydro-sulfite de sodium; mais ces auteurs précisent qu'il s'agit de fer constituant une impureté contenue dans ces argiles brutes, et non de fer intracristallin.

MUKHERJEE (59) avait obtenu un résultat voisin en traitant la montmorillonite par des réactifs plus énergiques ou plus concentrés ou en renouvelant les agitations.

C'est ainsi que par action d'une solution $\underline{n}$ de chlorure de baryum, cet auteur constate la mise en liberté de 1,8 m.équ. de fer et de 5,6 m.équ. d'aluminium, pour 100 g. d'argile.

Nous n'avons pas trouvé de traces d'aluminium dans nos liquides d'agitation, et le fer divalent n'est apparu que sous l'action de réactifs réducteurs: des agitations avec des solutions de chlorure de sodium et de sulfate de sodium, ou d'acide sulfurique 0,05 $\underline{n}$ ne déterminent pas de libération de fer divalent ou trivalent.

Il nous semble que, dans notre montmorillonite pure, riche en fer trivalent, le fer se trouvant aux cassures des feuillets doit être presque uniquement sous forme d'ions ferriques.

Sous l'action des réactifs réducteurs, ces ions sont transformés en ions ferreux qui, moins bien liés à la charpente cristalline, sont mis en liberté plus facilement et passent dans les liqueurs d'agitation.

5°) RESUME ET CONCLUSIONS:

- Nous avons montré que, lorsque la montmorillonite pure est agitée avec des corps oxydables susceptibles de se fixer sur le minéral argileux (benzidine, diphenylamine, hydrocarbure de MISCHLER, Vitamine A, leuco-dérivés de colorants cationiques), des ions ferriques inclus dans la charpente cristalline sont réduits en ions ferreux, en même temps que le corps adsorbé s'oxyde et se colore. Il y a un rapport stoechiométrique entre le taux de fer divalent apparu et la quantité de matière colorante formée.

- Il ne semble pas que les ions $(OH)^-$, liés aux ions ferriques dans la montmorillonite, interviennent dans de telles réactions.

- Enfin, un phénomène secondaire a été mis en évidence. Il s'agit de la solubilisation d'une faible quantité d'ions ferreux (1 m.équ. pour 100 g), lorsque la

montmorillonite est agitée avec les réactifs réducteurs. Ces traces de fer divalent proviennent sans doute de la réduction des ions ferriques présents aux cassures des feuillets argileux: lorsque ces ions sont réduits, ils sont moins bien liés à la charpente cristalline, et se dissolvent facilement.

Dans le chapitre suivant, nous verrons que d'autres minéraux argileux ferrifères se comportent comme la montmorillonite vis-à-vis des réactifs oxydables, à condition que leur capacité de fixation des cations soit suffisante pour permettre l'adsorption des bases organiques oxydables.

. o
o o

B) ACTION DES CORPS REDUITS SUR LES MINERAUX ARGILEUX
AUTRES QUE LA MONTMORILLONITE EXTRAITE DE LA TERRE DE
TAOURIRT.

Les résultats précédents obtenus en faisant réagir différents réactifs oxydables sur la montmorillonite pure, nous ont permis de mettre en évidence l'action oxydante des ions ferriques intracristallins sur les corps réduits adsorbés.

Nous avons voulu voir si la teneur en fer trivalent des argiles naturelles varie parallèlement avec la quantité de corps organique oxydé.

Au début de cette Thèse, nous avons rappelé la structure de quelques minéraux argileux. Nous avons notamment montré (pages 5 et 6), pourquoi le taux de fer contenu dans la montmorillonite varie avec l'ori-

gine de l'argile dont ce minéral est extrait: les remplacements isomorphiques des ions $(Al)^{+++}$ par les ions $(Fe)^{+++}$ et $(Fe)^{++}$, dans le milieu naturel, se produisent en effet de façon désordonnée.

Nous avons choisi:

- des montmorillonites, ainsi que des minéraux très voisins (nontronite), relativement riches en fer.
- un minéral riche en fer, mais possédant une faible capacité de fixation (glauconie).
- des minéraux contenant de faibles quantités de fer intracristallin (hectorite, kaolinite, talc).

Ces minéraux ont été purifiés chaque fois qu'il en a été jugé utile, comme nous l'avons indiqué page 19.

1°- Montmorillonites relativement riches en fer:

a) "Terre à dégraisser" du Djebel Ghassoul:

Elle contient d'après nos analyses:

Fer divalent	0,74 g	pour 100g de produit séché à 105°C
Fer trivalent	0,38 g	

Après action de l'hydrocarbure de MISCHLER, une coloration bleue intense apparaît, comme dans le cas de notre montmorillonite pure extraite de la terre de Taourirt.

Les dosages montrent que le taux de fer trivalent a diminué fortement dans le complexe (argile-matière colorante):

Fer divalent	1,01 g	pour 100g de produit séché à 105°C
Fer trivalent	0,10 g	

Soit: 0,27 g de fer divalent appar.

Ce résultat est voisin de celui que nous trouvons dans nos essais préliminaires relatifs à la montmorillonite extraite à partir de la terre de Taourirt.

b) Bentonite de Ponza:

Cette argile italienne est réputée contenir peu de fer; DERIBERE (17) indique une teneur moyenne de 0,80 g exprimée en Fe_2O_3 , pour 100 g d'argile séchée à 105°C.

On pouvait donc s'attendre à une réaction colorée peu intense. En réalité, nos analyses nous montrent que le produit est relativement riche en fer intracristallin.

Les dosages du fer contenu dans la bentonite de Ponza, purifiée comme il l'a été dit page 20, nous donnent:

Fer divalent	0,74 g	} pour 100 g de produit séché à 105°C
Fer trivalent	3,17 g	

Après action de l'hydrocarbure de MISCHLER, nous obtenons une coloration bleue intense, et le fer divalent passe de 0,47g à 1,50g pour 100 g d'argile, soit 1,03 g de fer divalent apparu.

c) Clarsol M.B.O..

Ce produit commercial, purifié par électrodialyse, contient:

Fer divalent	0,18 g	} pour 100 g de produit séché à 105°C.
Fer trivalent	5,50 g	

Après action de la leucobase du violet hexaméthylé, 1,31 g, soit 23 m.équ., de fer divalent pour 100 g sont apparus.

Parallèlement, 21,5 m.équ. de colorant se forment.

La concordance des résultats est satisfaisante. Cependant, nous pensions trouver une plus grande quantité de colorant formé, puisque le Clarsol M.B.O. contient 5,50 g de fer trivalent, soit 90 m.équ. pour 100 g.

Le taux relativement faible de fer réduit et de leucobase oxydée peut s'interpréter en admettant que le corps organique se fixe difficilement sur le Clarsol M.B.O.: la réaction est limitée par la faible quantité de leucobase adsorbée, les ions ferriques intracristallins ne peuvent donc intervenir en totalité. Nous observerons un phénomène analogue à propos de la glauconie.

2°) Minéral riche en fer, voisin de la montmorillonite: Nontronite.

Les analyses publiées par STRINGHAM (65) et THEM-LITZ (68) montrent que les nontronites allemandes ou américaines étudiées par ces auteurs contiennent respectivement 39 et 18 g pour 100 g, de fer exprimé en Fe_2O_3 .

L'échantillon que nous utilisons, provenant de Madagascar, contient:

Fer divalent	0,60 g	pour 100 g d'argile séchée à 105°C.
Fer trivalent	28,44 g	

Après action de la leucobase du violet hexaméthylé, 5 g de fer trivalent sont réduits en fer divalent, ce qui correspond à 88 m.équ. de fer divalent apparu pour 100 g de complexe.

Nous avons dosé la matière colorante formée, et nous trouvons 70 m.équ. de colorant apparu pour 100g. de complexe.

Il y a dans ce cas un excès de fer divalent formé par rapport à la quantité de colorant apparu. Ceci peut provenir de la présence d'un oxyde ferrique mélangé au minéral argileux proprement dit. Nous avons dit que nous n'avions pu éliminer les impuretés contenues dans notre échantillon de nontronite, celui-ci étant en trop faible

quantité.

Au cours de l'agitation de l'argile avec la solution de leucobase contenant un excès de sulfite acide de sodium, ce dernier a pu réduire l'oxyde ferrique mélangé au minéral argileux.

3°) Minéral riche en fer, mais dont la capacité de fixation est faible: glauconie.

Notre échantillon contient:

Fer divalent	1,20 g	} pour 100 g d'argile séchée à 105°C.
Fer trivalent	3,60 g	

Lorsque le produit est traité par la leucobase du violet hexaméthylé, 1,12 g, soit 20 m.équ., de fer divalent pour 100 g apparaissent. La glauconie se colore en violet, et les dosages nous montrent que 23 m.équ. de colorant se sont formés.

Ce résultat peut être rapproché des chiffres fournis par le Clarsol M.B.O.; la concordance entre le taux de fer trivalent réduit et le colorant formé est satisfaisante; mais les ions ferriques contenus dans la glauconie n'interviennent que partiellement, car le pouvoir adsorbant de ce minéral argileux est faible (GRIM) (31).

4°) Minéraux contenant de faibles quantités de fer:

a) Hectorite:

Notre échantillon, purifié par électrodialyse, contient:

Fer divalent	0,19 g	} pour 100 g de produit séché à 105°C.
Fer trivalent	0,29 g	

Après action de la leucobase du violet hexaméthylé, 0,12 g, soit 2,2 m.équ., de fer divalent apparaissent, tandis que 2 m.équ. de colorant se forment.

Les résultats sont donc satisfaisants dans le cas de l'hectorite.

b) Kaolinite.

Les dosages de fer réalisés sur la kaolinite de Saint-Austell nous fournissent les résultats suivants:

Fer divalent	0,14 g	} pour 100 g de produit séché à 105°C
Fer trivalent	0,35 g	

Après action de la leucobase du violet hexaméthylé, 1,8 m.équ. de fer divalent sont apparus, et 2 m. équ. de colorant se sont formés.

c) Talc:

Il contient:

Fer divalent	0,45 g	} pour 100 g de produit séché à 105°C.
Fer trivalent	0,32 g	

En faisant agir la leucobase du violet hexaméthylé, nous obtenons une coloration faible correspondant à 1 m.équ pour 100 g, tandis que 1,2 m.équ. de fer divalent apparaissent.

C) DISCUSSION ET CONCLUSIONS :

En étudiant l'action des corps réduits sur différents minéraux argileux, nous observons le même phénomène que dans le cas de la montmorillonite purifiée provenant de la Terre de Taourirt: réduction du fer trivalent intracristallin, oxydation du leucodérivé adsorbé, comme le montre le tableau N° 3.

- TABLEAU N° 3 -

ACTION DE LA LEUCOBASE DU VIOLET HEXAMETHYLE SUR DES ARGILES CONTENANT DES PROPORTIONS VARIABLES DE FER TRIVALENT INTRASTRUCTURAL

	Fer divalent appa- ru en m.éq. pour 100 g.	Matière colorante formée, en m.éq. pour 100 g.
Nontronite	88	70
Clarsol M.B.O	23	21,5
Glauconie	20	23
Hectorite	2,2	2
Kaolinite	1,8	2
Talc	1,6	1,5

Les chiffres correspondant à la nontronite accusent cependant un excès de fer divalent formé; ceci pourrait provenir de la présence d'un oxyde ferrique mélangé au minéral argileux initial que nous n'avons pu purifier.

Lorsque le minéral argileux fixe difficilement les cations organiques oxydables, la quantité de colorant formé est faible, et une partie seulement du fer trivalent intracristallin est réduite à l'état divalent.

A part le cas particulier de la nontronite, où notre

technique s'est trouvée en défaut, nous pouvons affirmer que les réactions colorées obtenues en faisant agir des corps réduits adsorbables (benzidine, leucodérivés de colorants cationiques, etc..) sur la montmorillonite ou sur un autre minéral argileux contenant des ions ferriques intrastructuraux, sont des réactions d'oxydo-réduction.

Ces réactions ne sont donc pas caractéristiques d'un minéral argileux déterminé, comme le supposaient ENDELL, ESME et KRUGER, à propos du "test à la benzidine" appliqué à la diagnose de la montmorillonite; elles sont au contraire positives avec tous les minéraux contenant du fer trivalent intrastructural.

- D E U X I E M E P A R T I E -

=====

ETUDE DE LA MONTMORILLONITE SATURÉE PAR L'ION $(Ag)^+$

A) INTRODUCTION :

Il y a quelques années, BLOCH (5) avait remarqué que la montmorillonite saturée par l'ion $(Ag)^+$ (nous la désignerons dorénavant par le symbole "Mt-Ag"), prend progressivement au cours de sa préparation, une teinte allant du brun au violet, qui paraît due à la formation d'argent métallique.

Parallèlement, des dosages montraient que, sur la totalité des 91 m.équ. d'ions $(Ag)^+$ fixés sur cette montmorillonite, 62 à 65 m.équ. seulement sont échangeables; 26 à 29 m.équ. échappent à l'action des réactifs tels que les solutions aqueuses de nitrate de potassium ou de sodium, et ne se dissolvent que dans l'acide nitrique.

La lumière ne semble pas intervenir dans ce phénomène, car les résultats sont identiques avec des échantillons de Mt-Ag laissés constamment à l'obscurité, ou placés à la lumière, ou encore irradiés par les rayons U-V.

Ce phénomène, indépendant d'une action photochimique, pouvait, a priori, être considéré comme une réduction des ions $(Ag)^+$ en $(Ag)^0$ métallique, au contact des feuillets de montmorillonite.

Si donc la coloration de Mt-Ag est due à la formation d'argent métallique et que la cause n'en est pas photochimique, il nous est permis de penser que la montmorillonite intervient dans ce phénomène. Nous nous

sommes demandé si celui-ci pouvait être rapporté à l'action réductrice des ions ferreux intracristallins, sur l'ion $(Ag)^+$ adsorbé, en vertu d'une réaction d'oxydo-réduction voisine de celle que nous venons d'étudier à propos de l'oxydation des leucobases par les ions ferriques du cristal de montmorillonite.

Nous avons donc déterminé la quantité d'argent non échangeable et la variation de la quantité de fer divalent contenus dans notre montmorillonite traitée par l'ion $(Ag)^+$.

B) DETERMINATION DE L'ARGENT TOTAL, DE L'ARGENT ECHANGEABLE ET DU FER DIVALENT, CONTENUS DANS NOTRE MONTMORILLONITE ARGENTIQUE.

Nous traitons la Mt-Ag, préparée comme il l'a été dit page I8, par un excès de solution aqueuse de nitrate de potassium à 10 pour 100.

Ce traitement est répété jusqu'à ce que le réactif ne déplace plus d'argent. Les liqueurs d'extraction sont réunies et complétées à 10 cm³; sur une partie aliquote, nous dosons l'argent déplacé à l'aide d'une solution de SCNK 0,02 n.

La Mt-Ag débarrassée de l'argent échangeable est ensuite traitée par 10 cm³ d'acide nitrique dilué au 1/2 et chaud, qui dissout l'argent non échangeable. Ce dernier est dosé comme précédemment.

Le taux de fer divalent contenu dans la Mt-Ag est déterminé par la méthode habituelle, décrite dans le chapitre I.

Les résultats obtenus ont été les suivants:

./.

- TABLEAU N° 4 -
=====

Fer divalent apparu	Ions (Ag) ⁺ échangeables	(Ag) ⁰ non échangea- ble
en m.éq. pour 100 g de Mt-Ag séchée à 105°C.		
2,7	82	6,5
3	83	7
3,2	87	6,5

C) INTERPRETATION DES RESULTATS.

Les différents essais effectués font apparaître une quantité d'argent non échangeable plus faible que celle trouvée par BLOCH (5).

De plus, nous notons une légère augmentation de la teneur en fer divalent: elle passe de 0,13g à 0,30g pour 100g, alors que nous nous attendions au contraire à la transformation de tout ou partie des ions ferreux intracristallins en ions ferriques, par suite de la réduction d'une partie des ions (Ag)⁺ adsorbés, transformés en argent métallique.

Notre hypothèse de départ n'est donc pas vérifiée. La faible augmentation du taux de fer divalent est d'ailleurs facilement explicable (CHARLOT)(14), si l'on établit que l'argent précipité, et finement divisé, dissous lors de la destruction de Mt-Ag, réduit facilement les ions ferriques en solution.

Nous avons effectivement mis ce phénomène en évidence, en faisant agir, dans les conditions de la destruction sulfo-fluorhydrique, 0,30g d'argent réduit et finement divisé, sur 2,40g d'alun de fer, en présence de 5cm³ d'acide fluorhydrique à 40 pour 100 et de 10cm³ d'acide sulfurique dilué au 1/5. Après une heure de chauffage à 90°C, puis une heure à 120°C les dosages nous montrent que:

0,093g de fer divalent, soit 1,67 m.équ. d'ions $(Fe)^{++}$ et 0,182 g d'ions $(Ag)^+$, soit 1,70 m.équ., sont apparus.

Ceci prouve que dans les conditions expérimentales employées, il y a bien un rapport stoechiométrique entre le fer divalent apparu et l'argent réduit, contenu dans la Mt-Ag, qui s'oxyde en ion $(Ag)^+$ au cours de la destruction sulfofluorhydrique.

En définitive, ce ne sont pas les ions ferreux intracristallins qui réduisent les ions $(Ag)^+$ fixés sur la montmorillonite et qui déterminent la coloration du produit.

D) FORMATION POSSIBLE D'ARGENT METALLIQUE PAR DECOMPOSITION DE L'OXYDE D'ARGENT PROVENANT D'UNE HYDROLYSE DE Mt-Ag.

I) Partie théorique:

Pour expliquer la formation d'argent métallique au sein de Mt-Ag, on peut supposer qu'il se forme tout d'abord de l'oxyde d'argent, puis que cet oxyde se décompose en donnant de l'argent métallique.

On sait en effet qu'à pH égal ou supérieur à 8, les sels d'argent s'hydrolysent en donnant un précipité d'hydroxyde d'argent (CHARLOT)(14). Celui-ci, peu stable, se transforme rapidement en oxyde, OAg_2 , coloré en brun. Sous l'influence de la chaleur, l'oxyde se décompose en donnant de l'argent réduit et en cédant son oxygène. Cette décomposition est catalysée par la présence d'oxydes tels que la silice, l'oxyde de fer, etc...(PASCAL) (61).

Ce processus pourrait bien avoir lieu au sein de la Mt-Ag: en effet, notre Mt-Ag se comporte comme un sel insoluble de base forte; au voisinage des ions $(Na)^+$ fixés sur les micelles argileuses, le pH est légèrement alcalin; les mesures électrométriques du pH des suspensions aqueuses de Mt-Na indiquent une valeur égale à 8,3.

Lorsque nous préparons Mt-Ag, les ions $(Ag)^+$ rencontrent les ions $(Na)^+$ qu'ils chassent: il y a hydrolyse partielle de NO_3Ag , au voisinage des micelles. Tandis qu'une partie des ions $(Ag)^+$ remplace normalement les ions $(Na)^+$ en se fixant sur la montmorillonite, une autre partie est hydrolysée par les ions $(OH)^-$ qui avoisinent les ions $(Na)^+$ et donne naissance à $AgOH$. Ce dernier doit se transformer rapidement en OAg_2 coloré en brun. Puis, sous l'influence de la dessiccation, et au contact du silicate qui joue sans doute le même rôle catalytique que la silice et l'oxyde de fer dont parle PASCAL, OAg_2 se décompose en fournissant $(Ag)^0$ réduit, qui n'est plus échangeable.

Si notre hypothèse est exacte, le taux d'argent non échangeable doit varier:

- Avec la température à laquelle nous portons Mt-Ag pour la sécher, puisque la chaleur intervient dans la décomposition d' OAg_2 .

- Avec l'alcalinité des micelles argileuses, qui conditionne la quantité d' $AgOH$ formé.

Si la montmorillonite employée pour préparer la Mt-Ag a une réaction acide, il ne doit pas y avoir formation d'argent réduit.

Au contraire, si le produit de départ a fixé un excès d'alcali, le taux d'argent non échangeable doit être très important.

C'est ce que nous avons tenté de démontrer.

2) Influence de la chaleur sur le taux d'argent non échangeable:

Nous déterminons les taux d'ions $(Ag)^+$ échangeables et d'argent non échangeable, contenus dans différents échantillons de Mt-Ag, séchés à froid sur P_2O_5 d'une part, et chauffés à l'étuve à $105^\circ C$, d'autre part.

Les résultats sont les suivants:

	(Ag) ⁺ échangeable exprimés en m.éq. pour 100g de Mt-Ag séchée à 105°C	(Ag) ⁰ non échangeable
Mt-Ag séchée à froid	92,9 94,7 90	3,1 2,5 3
Mt-Ag séchée à 105°C	87 86	6,5 7

On voit que le taux d'argent non échangeable est plus faible lorsque la Mt-Ag est séchée à froid.

3) Influence de l'alcalinité de la montmorillonite employée pour préparer Mt-Ag, sur le taux d'argent non échangeable.

Nous préparons des Mt-Ag:

- A partir de Mt-H, car ce produit ayant une réaction acide, ne devrait pas former d'argent non échangeable.

- A partir de Mt-Na ayant adsorbé un léger excès de soude, ce qui devrait déterminer la formation d'une quantité appréciable d'argent non échangeable.

-

a) Emploi de Mt-Ag préparée à partir de notre montmorillonite acide: Mt-H.

Celle-ci est traitée par un gros excès de NO₃Ag en solution aqueuse à 3 pour 100. Le traitement est répété plusieurs fois, car la réaction de fixation des ions (Ag)⁺ sur Mt-H est lente et limitée (BLOCH)(5).

Nous obtenons les résultats suivants:

Nb're d'agitations de Mt-H avec la solution aqueuse de NO_3Ag	Taux d'Argent total	Taux d'argent échangeable	Taux d'argent non échan- geable
	exprimés en m.équ. pour 100g de Mt-Ag séchée à 105°C.		
2	28 30	25 27	3 3
6	55 53	52 49,5	3 2,8

En employant le Clarsol M.B.O électrodialysé, et ainsi transformé en argile acide, les résultats sont très voisins:

Ions $(\text{Ag})^+$ échangeables contenus dans le Clarsol-Ag
= 37,5 m.équ. pour 100 g.

Argent non échangeable = 4 m.équ. pour 100 g.

Les taux d'argent non échangeable sont nettement plus faibles que ceux observés avec Mt-Ag, préparée à partir de Mt-Na et séchée à 105°C: 3 m.équ. pour 100 au lieu de 7 m.équ..

De plus, si nous ne chauffons pas cette Mt-Ag préparée à partir de Mt-H, il ne se forme plus que des traces d'argent non échangeable: 1,5 m.équ. pour 100g, d'argent réduit, contre 50 m.équ. d'argent échangeable, et le produit obtenu ne se colore pas en brun violet, ce qui tend à prouver qu'il ne contient que des traces d' OAg_2 ou d'argent réduit.

L'alcalinité du milieu dans lequel nous préparons Mt-Ag, ainsi que la chaleur, semblent donc bien avoir une influence sur le taux d'argent non échangeable formé, puisque Mt-Ag préparée en milieu acide, et non séchée, ne contient que des traces d'argent non échangeable.

b) Emploi de Mt-Ag préparée à partir de Mt-Na contenant un léger excès de soude.

Nous préparons une suspension de Mt-Na contenant 30 millimolécules de soude libre, pour 100 g d'argile.

Après agitation, puis centrifugation, la soude est fixée sur Mt-Na (GOMMERY)(29). Le résidu obtenu est traité par NO_3Ag dans les conditions habituelles de la préparation de Mt-Ag.

Sur le produit ainsi préparé, et séché à 105°C , nous déterminons les taux d'argent échangeable, et d'argent réduit.

Nous trouvons les mêmes résultats qu'avec Mt-Ag préparée à partir de Mt-Na n'ayant pas fixé de soude moléculaire, soit:

(Ag) ⁺ échangeable	88 87	Ø Ø	m.éq. pour 100 g.
(Ag) ⁰ réduit	7 9	Ø Ø	m.éq. pour 100 g.

GOMMERY (29) a cependant montré qu'un certain nombre de molécules de soude (30 à 40 millimolécules pour 100 g de Mt-Na) peuvent se fixer sur la montmorillonite.

Nous pensions que cette soude adsorbée aurait dû intervenir dans la réaction d'hydrolyse de l'argent.

Cependant, il est probable que ces molécules de soude sont adsorbées à l'extérieur des cristaux de montmorillonite, et non pas entre les feuillets. Dans ces conditions, elles n'interviendraient pas dans l'hydrolyse des ions $(\text{Ag})^+$ fixés sur la montmorillonite.

Il nous semble donc, que seule l'alcalinité provenant de la dissociation de Mt-Na, qui se manifeste uniquement au voisinage immédiat des feuillets argileux sur lesquels sont fixés les ions $(\text{Na})^+$, permet la formation d'hydroxyde d'argent.

L'addition d'une certaine quantité de soude libre à Mt-Na n'intervient pas dans cette réaction d'hydrolyse.

Lorsque les ions $(Na)^+$ sont remplacés par des ions $(H)^+$, la réaction d'hydrolyse n'a pas lieu, ou en tout cas, est très limitée.

E) DISCUSSION ET CONCLUSIONS.-

La Mt-Ag que nous avons préparée à partir de Mt-Na, contient en moyenne 7 m.éq. d'argent à l'état non échangeable pour 100g.

Nous n'avons pas retrouvé le même résultat que BLOCH (5), à savoir: 26 m.éq. d'argent non échangeable.

Il nous semble que la petite quantité d'argent non échangeable, contenue dans notre produit, est formée d'argent métallique; en effet: il réduit les ions ferriques mis en liberté au cours de la destruction sulfofluorhydrique de Mt-Ag. Les ions ferreux intracristallins n'interviennent pas dans la réduction des ions $(Ag)^+$ fixés sur l'argile.

L'argent réduit semble se former en deux étapes:

- Il y aurait tout d'abord l'hydrolyse de l'ion $(Ag)^+$ lorsque ce dernier parvient au contact des feuillets de montmorillonite saturée par l'ion $(Na)^+$, et formation d'hydroxyde d'argent, puis, rapidement, l'hydroxyde se transformerait en oxyde d'argent, qui se décomposerait progressivement en argent métallique, sous l'influence de la chaleur, et au contact du silicate. Cette décomposition doit être en effet catalysée par la présence du minéral argileux, comme différents auteurs ont montré qu'elle l'était par la silice ou les oxydes de fer.

A l'appui de cette hypothèse, nous avons montré:

- que la Mt-Ag préparée à partir d'une argile acide, contient des quantités faibles d'argent réduit.

./.

- que le taux d'argent réduit augmente légèrement avec la température à laquelle on porte la Mt-Ag.

Il n'est pas exclu cependant qu'un autre facteur, que nous n'avons pas pu déterminer, conditionne la formation d'argent non échangeable dans Mt-Ag; en effet, les quantités d'argent non échangeable que nous avons dosées sont faibles lorsqu'on les compare aux taux trouvés par BLOCH.

o
o o

- T R O I S I E M E P A R T I E -

OBTENTION ET ETUDE DE MONTMORILLONITES CUIVRIQUES

A) ETUDE THEORIQUE:

Dès 1942, les complexes argile-cuivre retiennent l'attention de différents chercheurs, qui tentent de les utiliser comme agents anticryptogamiques.

A cette époque, MALQUORI et BORZINI (49) étudient la bentonite des Iles Pontines qui contient, à côté de montmorillonite pure saturée par l'ion $(Ca)^{++}$, du feldspath, du quartz, du zircon et du mica, et dont la capacité d'échange des bases est voisine de 72 m.éq. pour 100 g.

Lorsque ce produit est traité par un excès de sel cuivrique, en solution aqueuse, il se transforme en un mélange de montmorillonite cuivrique ($Mt_2=Cu$) et de sel basique de cuivre, dans lequel une partie seulement du cuivre est échangeable.

Le taux de cuivre échangeable varie avec le pH du réactif salin employé pour déplacer l'ion $(Cu)^{++}$. Plus le pH de la solution aqueuse est acide, plus le taux de cuivre "déplacé" (ou plutôt solubilisé) est grand. Le déplacement de cet ion est total par action d'une solution d'acide acétique, dont le pH est voisin de 3.

Un phénomène analogue est décrit par MENZEL et JACKSON (50): ces auteurs traitent une montmorillonite pure, ou une kaolinite pure, saturée par l'ion $(K)^+$,

par différentes solutions cuivriques; ils constatent une fixation de cuivre supérieure à la capacité d'échange des bases, et une acidification de la phase aqueuse.

Cette libération d'ions $(H)^+$ correspondrait, d'après les auteurs, à une hydrolyse d'une partie des ions $(Cu)^{++}$ fixés.

Nous avons constaté dans nos essais préliminaires, qu'effectivement, une partie des ions $(Cu)^{++}$ fixés sur la montmorillonite n'est pas échangeable. Nous avons rapproché ce phénomène de celui étudié à propos de Mt-Ag, et nous nous sommes proposé de déterminer:

1°)- Si ce phénomène est imputable à une réduction des ions $(Cu)^{++}$ fixés par la montmorillonite, sous l'influence du fer divalent intracristallin. Il y aurait formation d'un sel cuivreux insoluble, et par là, non échangeable.

2°)- Si, au contraire, il y a hydrolyse et formation d'un hydroxyde cuivrique fixé entre les feuillets argileux.

Nous nous sommes demandé en outre:

- S'il existe un moyen de déplacer tout le cuivre adsorbé;

- Si des dérivés cuivriques autres que $Cu(OH)_2$ peuvent être fixés par la montmorillonite.

B) ACTION DU FER INTRACRISTALLIN SUR LE CUIVRE FIXE PAR LA MONTMORILLONITE.

1) Nous préparons $Mt_2 = Cu$ en faisant agir une solution à 5 pour 100 de sulfate de cuivre pur, sur Mt-Na, comme il l'a été dit page 18 .

La $Mt_2=Cu$ ainsi obtenue contient 93 m.éq. de cuivre

pour 100 g de produit séché à 105°C. Ce chiffre est déterminé par dosage iodométrique, après destruction sulfurique ou sulfo-fluorhydrique de l'argile. Les liquides de destruction sont additionnés de bi-fluorure d'ammonium, préparé extemporanément, et tamponnés à pH 3,5 par de l'acide acétique. En effet, dans un tel dosage, les ions $(Cu)^{++}$ et $(Fe)^{+++}$ libérés pourraient réagir tous deux sur l'iodure de potassium, en milieu acide, et ainsi libérer une quantité d'iode équivalente à la somme des deux ions.

Aussi, d'après CHARLOT (14), TRAEDWELL (69) et GNADER (25), nous complexons le fer par l'acide fluorhydrique, ce qui permet un dosage correct du cuivre.

2) Résultats:

Les dosages des ions ferreux et ferriques, effectués selon la méthode employée habituellement, nous montrent que le taux de ces deux ions est le même dans $Mt_2=Cu$ et $Mt-Na$:

	Mt-Na	Mt ₂ =Cu	
Fer divalent	0,13g	0,13 - 0,14g	pour 100g de produit séché à 105°C.
Fer trivalent	1,90g	1,85 - 1,90g	

Il ne semble donc pas que le fer intracristallin intervienne et réduise une partie des ions $(Cu)^{++}$, en les dissimulant ainsi à l'échange des bases.

C) HYDROLYSE DU CUIVRE FIXE SUR LA MONTMORILLONITE:

D'après CHARLOT (14), l'ion $(Cu)^{++}$ s'hydrolyse dès pH 5,6 et précipite sous forme d'hydroxyde.

Il est donc permis de supposer que l'ion cuivrique, lorsqu'il arrive au contact des feuillets argileux saturés par des ions $(Na)^{+}$, se transforme partiellement en $Cu(OH)_2$, selon un mécanisme analogue à celui que nous avons étudié précédemment avec $lt-Ag$.

De même, CAILLÈRE, HENIN et MERING (13), LONGUET-ESCARD (44), ont montré que l'adsorption des hydroxydes de magnésium, de cobalt, de nickel, et même d'aluminium, à l'intérieur des feuillets de montmorillonite, est possible. Nous avons suggéré dans la deuxième partie de cette Thèse, que AgOH se formerait, à l'intérieur des feuillets, par hydrolyse des ions $(\text{Ag})^+$ adsorbés.

D) INFLUENCE DU pH DES SOLUTIONS SALINES EMPLOYÉES POUR
DEPLACER LES IONS $(\text{Cu})^{++}$.

Le taux de cuivre non échangeable pourrait être fonction du pH de la solution aqueuse employée pour déplacer l'ion $(\text{Cu})^{++}$. Avec une solution dont le pH est voisin de la neutralité, seul le cuivre ionisé est déplacé.

Si la solution aqueuse est acide, il y a, en plus, dissolution partielle, ou totale, de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ adsorbé entre les feuillets, comme le prouvent les chiffres obtenus en employant des solutions salines à 10 pour 100, dont le pH est compris entre 9 et 0. (Voir tableau n°5).

- TABLEAU N° 5 -

----- Pourcentage d'ions $(\text{Cu})^{++}$ échangeables, en fonction du pH des solutions salines employées -----		
Electrolyte employé.	pH de la solution	Taux d'ions $(\text{Cu})^{++}$ échangeable en m.éq. pour 100 g.
Acétate de Mg	9	56 - 57 - 57
Sulfate de Mg	7	67 - 70 - 70,8
Sulfate de Na	7	70
Sulfate d'ammo- nium.	6	64,3
Ac. acétique dilué	5	65
Acétate de Na + ac. acétique	5	78 - 75
Acide sulfurique <u>n</u>	0	95

On voit que le taux de cuivre déplacé par les solutions aqueuses neutres se situe aux environs de 70 m.équ. pour 100 g. Les réactifs plus acides dissolvent une partie de l'hydroxyde cuivrique, précipité entre les feuillets, mais seuls les acides relativement concentrés permettent l'extraction de la totalité de cet hydroxyde.

La différence que l'on peut constater entre l'action de l'acide acétique à pH 5 et celle d'une solution acéto-acétique à même pH, s'explique aisément: la dilution d'acide acétique correspondant à ce pH est telle que la concentration en ions $(H)^+$ est insuffisante pour provoquer le déplacement total des ions $(Cu)^{++}$. Si l'on emploie le mélange acéto-acétique à pH 5, contenant 10 g. pour 100 d'acétate de sodium, les ions $(Na)^+$ déplacent le cuivre ionisé, et les $(H)^+$ de l'acide, dissolvent une petite partie de $Cu(OH)_2$ adsorbé.

En conclusion, il nous semble possible d'affirmer que $Mt_2=Cu$ contient 70 à 75 m.équ. d'ions $(Cu)^{++}$ échangeables en milieu neutre (pH7), et 20 à 25 millimolécules de $Cu(OH)_2$ adsorbées entre les feuillets de montmorillonite.

E) ESSAI DE SOLUBILISATION DE $Cu(OH)_2$, ADSORBE PAR LA MONTMORILLONITE, DANS DES REACTIFS ALCALINS.

On sait que l'hydroxyde cuivrique est soluble dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium en excès.

Nous avons employé l'un et l'autre de ces réactifs, afin de dissoudre $Cu(OH)_2$ adsorbé entre les feuillets.

I) Action du carbonate d'ammonium en excès:

Cinq agitations de la $Mt_2=Cu$ avec 100 cm³ d'une solution aqueuse de carbonate d'ammonium à 5 pour 100, permettent de dissoudre la totalité du cuivre, soit 93 m.équ. pour 100 g.

Nous avons d'ailleurs vérifié que le résidu argileux ne contenait plus trace de cuivre. Ce dernier a donc été totalement solubilisé; il a été intégralement rem-

placé par l'ion $(\text{NH}_4)^+$ à la surface de la montmorillonite.

Les dosages nous montrent en effet que: 95 - 99 m.ég. d'ions $(\text{NH}_4)^+$ sont fixés sur 100g de montmorillonite.

2) Action de l'ammoniaque en excès:

Nous aurions dû trouver un résultat analogue, en traitant $\text{Mt}_2=\text{Cu}$ par une solution aqueuse d'ammoniaque diluée au $\frac{1}{5}$: solubilisation totale du cuivre et fixation de l'ion $5 (\text{NH}_4)^+$ en quantité équivalente.

Or, les essais effectués nous montrent que la solution ammoniacale ne dissout pas trace de cuivre.

Il se forme, au contraire, sous l'influence de ce réactif, un complexe cupri-ammonique, fixé entre les feuillets argileux.

C'est ce complexe que nous allons maintenant étudier.

F) FIXATION INTERLAMELLAIRE D'UN COMPLEXE CUPRI-AMMONIQUE.

I) Modes de préparation de ce complexe:

a)- Action de l'ammoniaque sur $\text{Mt}_2=\text{Cu}$.

5g de $\text{Mt}_2=\text{Cu}$ sont agités durant une heure en présence de 80 cm³ de solution officinale d'ammoniaque diluée au dixième.

La suspension argileuse se colore immédiatement en bleu-clair. Après centrifugation, la liqueur surnageante est totalement incolore. Le culot est lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination de l'ammoniaque en excès, puis séché à l'étuve à 105°C, et pulvérisé.

Le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre colorée en bleu-vert. Sa coloration reste stable, même après un long séjour à l'étuve.

b)- Un autre mode de préparation consiste à traiter Mt-Na par un excès "d'eau céleste". Nous utilisons à cet effet une solution ammoniacale d'hydroxyde de cuivre, préparée en versant 15 cm³ d'une solution ammoniacale officinale dans 100 cm³ d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre à 5 pour 100.

Nous nous sommes aperçu que l'eau céleste permet la fixation à l'intérieur des feuillets, d'une quantité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ correspondant à la capacité d'échange des bases. Cet hydroxyde, une fois fixé, est insoluble dans l'ammoniaque.

Nous observons d'autre part la précipitation d'une petite quantité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à l'extérieur des micelles argileuses.

Cet hydroxyde est simplement mélangé à la montmorillonite, car il est soluble dans l'ammoniaque; de plus, la chaleur le transforme en oxyde cuivrique noir, alors que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ fixé entre les feuillets conserve une coloration verte, même après dessiccation prolongée à l'étuve à 105°C.

Pour obtenir un produit défini en employant ce deuxième mode de préparation, il est donc indispensable de laver le produit obtenu par action de l'eau céleste sur Mt-Na, avec une solution d'ammoniaque commerciale diluée au 1/10, qui dissout la totalité de l'oxyde cuivrique précipité à l'extérieur des feuillets.

On lave ensuite le complexe obtenu avec de l'eau distillée, pour éliminer l'excès d'ammoniaque.

Il est à noter, qu'en offrant la quantité théorique d'ions $(\text{Cu})^{++}$ soit 93 m.éq. pour 100g, sous forme de solution ammoniacale, la fixation des ions $(\text{Cu})^{++}$ et $(\text{NH}_4)^+$ est totale et rapide, alors que la préparation de $\text{Mt}_2=\text{Cu}$ ou de $\text{Mt}-(\text{NH}_4)$, selon le procédé habituel, nécessite l'emploi d'un gros excès de solution saline ainsi que des agitations répétées.

2°) Analyse des différents complexes obtenus:

Les produits préparés par l'une ou par l'autre de ces deux méthodes ont une composition identique.

Nous avons mis en évidence dans ceux-ci l'existence de cuivre non déplaçable, et d'ions $(\text{NH}_4)^+$ échangeables, en quantité stoechiométrique.

a) - Dosages des ions $(\text{Cu})^{++}$ et $(\text{NH}_4)^+$.

Les résultats obtenus, après destruction sulfurique de l'un et l'autre de ces complexes et dosage des ions $(\text{Cu})^{++}$ et $(\text{NH}_4)^+$, montrent que ces deux ions se trouvent en quantité stoechiométrique et correspondant à la capacité d'échange des bases de notre montmorillonite.

	Taux d'ions $(\text{Cu})^{++}$ en m.éq. pour 100g.	Taux d'ions $(\text{NH}_4)^+$ en m.éq. pour 100g
Complexe ($\text{Mt}_2=\text{Cu}$ + ammoniaqué)	93 - 95 - 96 <u>moyenne: 94,6</u>	94 - 98 - 100 <u>moyenne: 97,3</u>
Complexe ($\text{Mt}-\text{Na}$ + eau céleste)	92 - 96 - 97 <u>moyenne: 95</u>	97 - 101 <u>moyenne: 99</u>

b) - Dosage de l'eau de constitution.

Nous avons tenté de mettre en évidence la présence éventuelle d'ions hydroxyles au sein du complexe cupri-ammonique, qui contiendrait ainsi de l'hydroxyde cuivrique.

Les dosages ont été effectués en déterminant la perte de poids résultant d'un chauffage à 250°C , du complexe séché au préalable à 105°C , afin d'éliminer l'eau d'hydratation de la montmorillonite. A cette température, les ions $(\text{OH})^-$ appartenant au cristal de montmorillonite, ne partent pas encore: ils ne sont éliminés qu'à partir de 400°C (MERING)(53).

La seule cause d'erreur provient de la dissociation thermique de l'ion $(\text{NH}_4)^+$. BOTTINI (8) a montré en effet que diverses argiles saturées par l'ion $(\text{NH}_4)^+$, se dissocient dès que la température atteint 120°C , avec départ de gaz ammoniac.

Aussi, avons-nous opéré par différence et chauffé,

dans les mêmes conditions, une montmorillonite saturée par l'ion $(\text{NH}_4)^+$, et le complexe cupri-ammonique.

Nous chauffons ces deux produits à la température de 250°C pendant 12 heures, puis nous les laissons refroidir dans un dessiccateur contenant de l'acide sulfurique.

Nous constatons que la perte de poids du complexe cupri-ammonique est plus importante que celle de la Mt-NH_4 ; la différence entre ces deux pertes de poids doit donc représenter l'eau de constitution de l'hydrate cuivrique présent au sein du complexe.

Comme le montrent les chiffres groupés dans le tableau N° 6, il existe un rapport stoechiométrique entre le cuivre contenu dans le complexe et l'eau qui s'élimine à 250°C .

- TABLEAU N° 6 -

Perte de poids à 250°C du complexe cupri-ammonique en g. pour 100 g.	Perte de poids à 250°C de Mt-NH_4 en g. pour 100 g.	Différence entre ces deux pertes de poids.
4,20 g	3,42 g	0,78 g
4,12 g	3,36 g	0,76 g
4,19 g	3,30 g	0,89 g
<u>moyenne: 4,17 g</u>	<u>moyenne: 3,36 g.</u>	<u>moyenne: 0,81 g</u> soit exprimé en m.ég= <u>90 m.ég.</u>

On peut raisonnablement admettre que cette différence de poids provient du départ de l'eau contenue dans $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Ce résultat, transformé en m.ég. d'ions $(\text{OH})^-$, et rapporté à 100g de complexe séché à 105°C , correspond à 90 m.ég., soit une quantité équivalent au taux d'ions $(\text{Cu})^{++}$ et $(\text{NH}_4)^+$ contenus dans le complexe.

L'ion cuivrique étant divalent, nos résultats expérimentaux nous permettent d'écrire la formule du complexe adsorbé entre les feuillets de montmorillonite de la façon suivante:



3°) Etude aux rayons X du complexe cupri-ammonique, et interprétation:

Les spectres de diffraction des rayons X montrent que le complexe $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_2]^{++}$ est bien fixé entre les feuillets argileux. Le radiogramme N° 1 a été obtenu avec le complexe séché à 105°C et inclus dans du collodion. Aucune raie caractéristique de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ libre n'apparaît. (Voir hors-texte ci-après)

La périodicité relative aux raies 001 est égale à 12,2 Å.

Les feuillets sont donc séparés par une distance égale à $(12,2 - 9,6) = 2,6 \text{ Å}$, puisque les feuillets de montmorillonite ont une épaisseur de 9,6 Å (voir page 4).

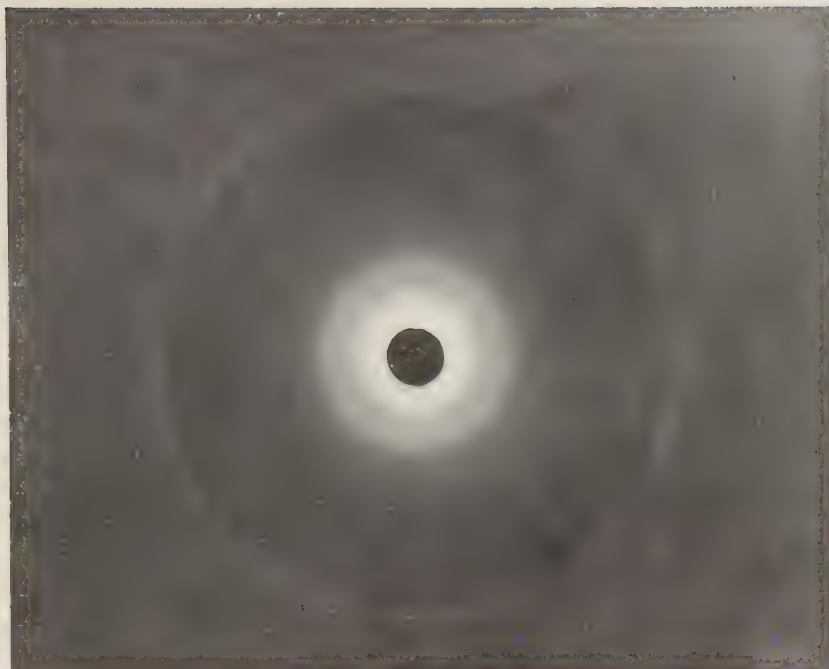
Cet écartement est très voisin de celui qui correspond au complexe chloro-argento-ammonique: Mt $[\text{NH}_4-(\text{Cl}-\text{Ag})]$ décrit par BLOCH (5), soit 12,6 Å.

La montmorillonite ayant adsorbé $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_2]^{++}$ ne gonfle pas en présence d'eau: le radiogramme N° 2, obtenu avec le même complexe, dispersé dans l'eau, montre un écartement égal à 2,6 Å, identique à celui qui a été calculé à partir du radiogramme N° 1, obtenu avec le complexe séché à 105°C.

Ce phénomène peut être interprété comme prouvant une immobilisation des feuillets argileux, due sans doute à la présence de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ adsorbé dans le complexe.

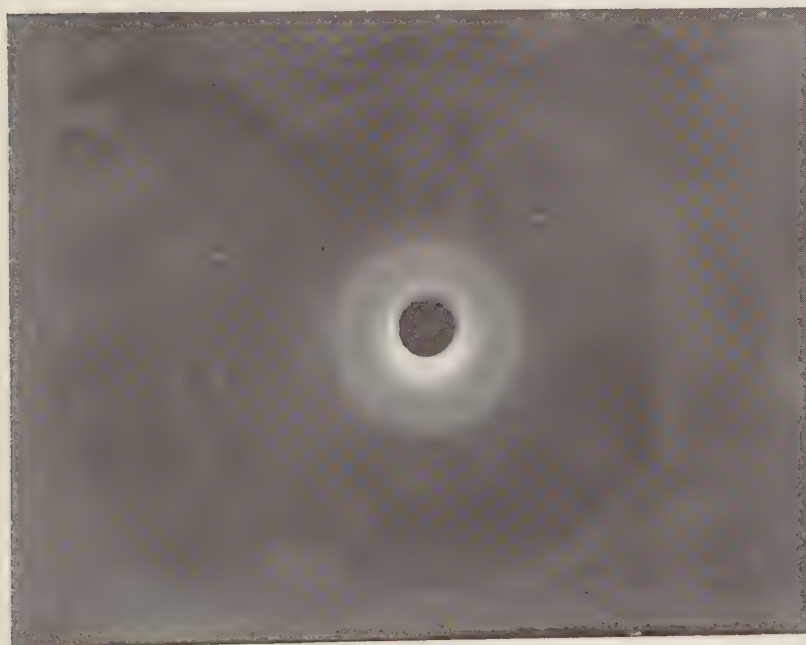
Le même phénomène a été décrit par BLOCH (5), à propos du complexe chloro-argento-ammonique, et cet auteur a montré le rôle joué par l'ion $(\text{NH}_4)^+$ dans ce cas.

Cet ion doit être, d'une part, lié à l'hydroxyde cuivrique adsorbé à la surface du feuillet argileux; il doit, d'autre part, être accroché à un feuillet voisin.



RADIOGRAMME N° 2

Complexe $(\text{Mt})_2 = [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_2]$ immergé dans l'eau
 Ecartement 001 = 12,2 Å



RADIOGRAMME N° 1

Complexe $(\text{Mt})_2 = [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_2]$, séché à 105° C.
 Ecartement 001 = 12,2 Å

Dans ces conditions, les feuillets ne peuvent plus s'écarter, et la montmorillonite ne gonfle plus.

L'influence spécifique de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ est encore prouvée par les expériences suivantes.

4°) Remplacement de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ du complexe cupri-ammonique par d'autres cations, et étude des propriétés des produits ainsi obtenus.

L'ion $(\text{NH}_4)^+$ contenu dans le complexe cupri-ammonique est échangeable contre d'autres cations.

Nous sommes arrivés à le remplacer par les ions $(\text{Na})^+$, $(\text{Mg})^{++}$, $(\text{Cu})^{++}$, et par l'ion organique (pyridinium) $^+$.

a) Remplacement de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ par l'ion $(\text{Na})^+$.

Le complexe $\text{Mt}_2 = [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_2]$ est agité avec une solution aqueuse de sulfate neutre de sodium à 10 pour 100. Après trois agitations, la presque totalité de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ a été remplacée par l'ion $(\text{Na})^+$; nous trouvons en effet 96 m. éq. d'ions $(\text{NH}_4)^+$ dans les liquides dispersifs, et 90 m. éq. d'ions $(\text{Na})^+$ fixés sur la montmorillonite.

Le produit obtenu est coloré en vert pâle; il se disperse facilement dans l'eau et gonfle très nettement, ce qui semble montrer que les feuillets ne sont plus reliés les uns aux autres, comme c'était le cas avec le complexe ammonique.

D'ailleurs, les radiogrammes du complexe sodique humide indiquent une périodicité de 20 Å environ, correspondant à l'insertion entre les feuillets de 4 couches monomoléculaires d'eau.

b) Remplacement de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ par l'ion $(\text{Mg})^{++}$.

Afin de doser la quantité d'ions $(\text{Na})^+$ contenus dans le complexe étudié précédemment, nous avons agité une quantité exactement pesée de ce complexe avec une solu-

tion d'acétate de magnésium à 10 pour 100; après trois agitations et un lavage à l'eau distillée, nous avons dosé l'ion $(\text{Na})^+$ dans ces liquides, par la méthode gravimétrique de BLANCHETIERE décrite par DENIGES (I6bis). Les résultats ont été les suivants:

Taux d'ions $(\text{Na})^+$ pour 100g $\left\{ \begin{array}{l} \text{de complexe séché à } 105^\circ\text{C.} \end{array} \right. 87 - 90 \text{ m.éq.}$

Ceci montre que les ions $(\text{Na})^+$ contenus dans le complexe sont facilement remplaçables par l'ion $(\text{Mg})^+$.

Comme le complexe cupro-sodique, le complexe magnésien obtenu gonfle facilement dans l'eau.

c) Remplacement de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ par l'ion $(\text{Cu})^+$.
.....

Nous avons tenté de remplacer l'ion $(\text{Na})^+$ par l'ion $(\text{Cu})^{++}$, dans le complexe cupri-sodique.

Nous avons préféré partir de ce complexe plutôt que du complexe cupri-ammonique, car ce dernier ne gonfle pas dans l'eau et se disperse mal en phase aqueuse.

4 g de complexe cupri-sodique sont agités avec une solution de sulfate de cuivre à 5 pour 100. Les agitations sont renouvelées 3 fois, puis suivies de lavages à l'eau distillée, afin d'éliminer toute trace d'ions $(\text{Cu})^{++}$ libres.

Le produit est séché à 105°C , et pulvérisé; il se présente sous la forme d'une poudre vert-pâle, gonflant bien dans l'eau.

Nous pensions que le cuivre nouvellement fixé serait totalement échangeable contre l'ion $(\text{Na})^+$.

Il n'en est rien car le complexe ainsi préparé n'échange que 76 m.éq. d'ions $(\text{Cu})^{++}$ pour 100 g, après 4 agitations avec une solution aqueuse de sulfate de sodium à 10 pour 100.

Le complexe débarrassé de ses 76 m.éq. de cuivre échangeable, est repris plusieurs fois par la solution commerciale d'ammoniaque diluée au 1/10; il y a alors solubilisation de 44 m.éq. de cuivre.

Après analyse du résidu, nous constatons que celui-ci est constitué par le complexe initial cupri-ammonique déjà étudié: $Mt_2 = [Cu(OH)_2(NH_4)_2]$.

Le taux de cuivre fixé en supplément est donc de :
(76 + 44) = 120 m.équ. pour 100 g de complexe.

Nous avons dosé la totalité du cuivre contenu dans ce complexe cuprique, après destruction sulfurique de celui-ci, et avons trouvé: 218 à 220 m.équ. de cuivre total.

Aux erreurs d'expériences près, le cuivre total doit se répartir comme suit:

(les résultats sont exprimés en m.équ.
pour 100 g).

Cuivre primitif

insoluble dans NH_4OH : 95 m.équ. à l'état de $Cu(OH)_2$, $2(NH_4)^+$ intracristallin.

Cuivre en supplément

soluble dans NH_4OH : 120 m.équ. dont: $\left\{ \begin{array}{l} 76 \text{ m.équ. échangeables} \\ 44 \text{ m.équ. non échangeables.} \end{array} \right.$

5) Etude d'un complexe cupri-pyridinique:

On sait depuis longtemps qu'il existe des complexes (cuivre-base organique), tels que (Cu-pyridine) $^{++}$, (Cu-éthylène-diamine), etc..

Aussi avons-nous cherché à substituer l'ion $(NH_4)^+$ contenu dans notre complexe, par l'ion pyridinium.

Nous agitions $Mt_2 = Cu$ avec une solution aqueuse de pyridine à 1 pour 100. Dès l'addition de la solution de pyridine, la suspension argileuse prend une teinte bleu-ciel; le complexe semble se former immédiatement.

Après une demi-heure d'agitation, le produit est centrifugé, remis en suspension dans l'eau distillée et lavé jusqu'à élimination totale de la pyridine en excès.

Nous avons aussi préparé ce même complexe en faisant agir une solution de sulfate de cuivre dans la pyridine, sur notre Mt-Na ayant gonflé au préalable dans l'eau distillée. Une seule agitation durant une demi-heure suffit, pour donner un produit identique au complexe précédent.

Les résultats des dosages sur ces deux complexes sont les suivants:

	Taux de cuivre en m.équ.pour 100g.	Taux de pyridine, en m.équ.d'azote pour 100g.
Complexe N° 1: (Mt ₂ =Cu + pyridine)	92 94 <u>moyenne: 93</u>	51,2 49 52 <u>moyenne: 50,7</u>
Complexe N° 2 (Mt-Na + eau céleste pyridine)	92 95 <u>moyenne: 93,5</u>	48,8 53,6 <u>moyenne: 51,2</u>

L'ion cuivrique étant divalent, et l'ion pyridinium étant monovalent, les chiffres ci-dessus indiquent un rapport de 1 millimolécule de pyridine pour 2 milliéquivalents d'ion(Cu)⁺⁺; ce qui nous permet d'attribuer au complexe, la formule suivante:



Comme le complexe cupri-ammonique, le complexe pyridinique ne gonfle pas lorsqu'il est dispersé en phase aqueuse: les cations azotés (ammonium, ou pyridinium) empêchent donc le gonflement de la montmorillonite, lorsqu'ils sont introduits dans un complexe adsorbé entre les feuillets de montmorillonite. Au contraire, l'ion (Na)⁺ permet le gonflement normal de la montmorillonite.

G) RESUME ET CONCLUSIONS:

Les ions cuivriques fixés sur Mt₂=Cu sont partiellement dissimulés à l'échange des bases, car une hydrolyse se produit au contact de l'argile, donnant naissance à de l'hydroxyde cuivrique fixé entre les feuillets argileux. Les ions ferreux n'interviennent pas dans ce phénomène.

Seuls les réactifs acides peuvent déplacer la totalité du cuivre adsorbé, car ils permettent à la fois, l'échange des ions $(\text{Cu})^{++}$ et la solubilisation de l'hydroxyde.

De même, le carbonate d'ammonium permet la solubilisation totale et facile de l'ensemble du cuivre fixé.

L'action de l'ammoniaque conduit à un résultat très différent. Sous l'influence de ce réactif, il y a formation d'un complexe cupri-ammonique, auquel les dosages permettent d'attribuer la formule: $\text{Mt}_2 = [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_2]$ et qui est fixé entre les feuillets. La présence de ce complexe empêche le gonflement de l'argile en phase aqueuse, car l'ion $(\text{NH}_4)^+$ retient les feuillets entre lesquels il se trouve.

Dans ce complexe, l'ion $(\text{NH}_4)^+$ est remplaçable par des ions tels que les ions $(\text{Na})^+$, $(\text{Mg})^{++}$, $(\text{Cu})^{++}$, ou par la pyridine. Mais seuls les complexes cuivriques contenant les ions $(\text{NH}_4)^+$ ou pyridinium, sont insérés entre les feuillets de telle façon qu'ils les relient deux à deux et les empêchent de s'écarter.

o
o o

- C O N C L U S I O N S G E N E R A L E S -

I) Dans l'introduction, nous avons résumé les connaissances relatives à la structure et aux propriétés de quelques minéraux argileux: Montmorillonite, nontronite, hecto-rite, kaolinite, glauconie, talc.

Ce sont des silicates d'aluminium, de fer et de magnésium, formés de submicrocristaux, dans lesquels des ions ferreux et ferriques remplacent plus ou moins complètement les ions aluminium intracristallins.

Ces remplacements isomorphiques donnent naissance à des charges électriques négatives qui permettent à ces minéraux de fixer différents cations. Ceux-ci sont ultérieurement échangeables contre d'autres, en vertu du mécanisme de l'échange des bases.

2) Dans la première partie de ce travail, nous avons constaté l'apparition de colorations intenses, lorsque différents cations organiques incolores sont mis en contact avec la montmorillonite.

Nous avons établi que ce sont les ions ferriques contenus dans les feuillets argileux, et eux seuls, qui oxydent les bases organiques fixées à la surface de ces feuillets.

a) Pour cela, nous avons mis au point différentes techniques de dosage des ions ferreux et ferriques contenus dans les minéraux argileux, sans modifier leur degré d'oxydation, même lorsque ces minéraux ont adsorbé différents corps organiques réducteurs.

Le minéral est détruit par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique : la liqueur obtenue est traitée par du charbon actif qui fixe la plus grande partie de la matière organique. Sur une

partie aliquote, nous dosons directement le fer divalent par manganimétrie. Le fer trivalent est ensuite déterminé par différence entre le fer total, dosé après réduction par l'hydrogène naissant, et le taux de fer divalent.

b) La matière colorante formée sur le minéral argileux, et qui provient de l'oxydation partielle de la base organique sous l'influence des ions ferriques de l'argile, ne pouvant être éluée de l'argile, nous l'avons dosée à l'aide du photo-colorimètre TOUSSAINT qui nous a permis d'apprécier l'intensité de la coloration des poudres obtenues, avec une bonne approximation.

c) Nous avons montré que le taux de fer divalent intracristallin augmente chaque fois qu'un corps réduit, adsorbé sur la montmorillonite, s'oxyde et se transforme en une matière colorée.

C'est le cas lorsque la benzidine, la diphenylamine, l'axérophthol, l'hydrocarbure de MISCHLER, la leucobase du vert malachite, se fixent sur la montmorillonite.

d) En employant les leucobases du vert malachite et du violet hexaméthylé, nous avons ensuite prouvé : qu'il existe un rapport stoechiométrique entre la quantité de colorant apparu à la surface de la montmorillonite et le taux de fer divalent formé à l'intérieur de l'édifice cristallin du minéral argileux.

Les phénomènes d'oxydation ainsi étudiés sont donc bien imputables à la réduction concomitante des ions ferriques intracristallins.

e) Ce résultat est susceptible de généralisation:

Nous avons choisi différents minéraux argileux contenant des proportions très différentes de fer intrastuctural (Terre du Djebel Ghassoul, bentonite de Ponz, Clarsol M.B.O., nontronite, hectorite, glauconie, kaolinite, talc), sur lesquels nous avons fait réagir la leucobase du violet hexaméthylé.

Dans chaque cas, le nombre d'équivalents-gramme de fer divalent résultant de la réduction des ions ferriques intracristallins, concorde avec le nombre d'équivalents-gramme de colorant formé.

L'intensité de ces réactions colorées est fonction de la proportion de fer ferrique que contiennent ces minéraux, bien que le fer trivalent ne soit pas toujours entièrement réduit. Les colorations ne peuvent être considérées comme spécifiques de l'un ou de l'autre de ces minéraux argileux, comme le supposaient certains auteurs à propos de la réaction colorée de la benzidine sur la montmorillonite.

Nous avons également mis en évidence un phénomène secondaire, qui consiste en la solubilisation d'une faible quantité de fer divalent, lorsque la montmorillonite est agitée avec les réactifs réducteurs. Ces traces de fer divalent proviennent sans doute des ions ferriques présents aux cassures des feuilletts argileux. Ils seraient réduits, puis solubilisés sous l'influence de ces réactifs.

3) Dans une Deuxième Partie, nous avons étudié la montmorillonite saturée par l'ion $(Ag)^+$. 93 m.eq. d'ions $(Ag)^+$ se fixent sur 100g de montmorillonite séchée à l'étuve à $105^{\circ}C.$, mais l'argile se colore et contient une petite quantité d'argent à l'état non échangeable, probablement sous forme d'argent métallique réduit. Ce phénomène n'est pas dû à l'action réductrice du fer divalent, car loin de diminuer, la teneur en cet ion paraît augmenter un peu, parce que l'argent métallique réagit sur le fer trivalent libéré au cours de la destruction sulfo-fluorhydrique de l'argile.

Nous pensons que la formation d'argent réduit s'effectue en deux temps: il y aurait tout d'abord hydrolyse d'une partie des ions $(Ag)^+$ lorsqu'ils parviennent au contact des ions $(Na)^+$ fixés sur les feuilletts argileux. L'hydroxyde d'argent ainsi formé, peu stable, se transformerait rapidement en oxyde; ce dernier se décomposerait ensuite progressivement en argent réduit, sous l'influence de la chaleur, et du silicate qui intervient comme catalyseur.

Effectivement, la montmorillonite argentique ne contient que des traces d'argent réduit lorsqu'elle est préparée à partir d'une montmorillonite acide, et qu'elle est séchée, à froid, sur P_2O_5 . Au contraire, la dessiccation à l'étuve à $105^{\circ}C$, ou l'emploi de montmorillonite sodique à réaction légèrement alcaline, favorise la formation d'argent réduit.

Il se peut qu'un autre facteur intervienne dans la réduction des ions $(Ag)^+$ adsorbés sur la montmorillonite car nous trouvons au maximum 7 m.équ. non échangeables pour 100 g de Mt-Ag, alors que BLOCH en avait trouvé 25 dans des expériences antérieures.

4) Nous avons finalement étudié la montmorillonite saturée par l'ion cuivrique, dans la Troisième partie de cette Thèse.

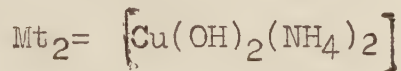
Nos résultats montrent qu'une partie du cuivre contenu dans cette montmorillonite (23 à 28 m.équ. pour 100g), est dissimulée à l'échange des bases.

Il n'y a pas de réduction des ions $(Cu)^{++}$ adsorbés, car les taux de fer divalent et trivalent intrastructuraux sont inchangés, lorsque la montmorillonite a fixé ces ions.

Nous pensons qu'il s'est formé $Cu(OH)_2$ par suite d'une hydrolyse. Effectivement, les solutions salines à réaction acide peuvent solubiliser la totalité du cuivre adsorbé: Il y a, à la fois, solubilisation de l'hydroxyde cuivrique et déplacement des ions $(Cu)^{++}$ non hydrolysés.

De même, le carbonate d'ammonium dissout la totalité du cuivre fixé sur l'argile, car c'est un solvant de l'hydroxyde cuivrique.

Au contraire, l'action de l'ammoniaque provoque la formation d'un complexe adsorbé entre les feuillets de montmorillonite. Nos dosages permettent d'attribuer à ce complexe la formule:



Les radiogrammes montrent que l'écartement interlamellaire égal à 2,3 Å, est constant, même lorsque le produit est immergé dans l'eau, ce qui montre que la montmorillonite ayant adsorbé ce complexe, ne gonfle plus lorsqu'elle est dispersée dans l'eau.

Dans cet hydrate cupri-ammonique, l'ion $(NH_4)^+$ est remplaçable par les ions $(Na)^+$, $(Mg)^{++}$, $(Cu)^{++}$ et $(pyridinium)^+$. Mais seuls les cations azotés $(NH_4)^+$ et $(pyridinium)^+$ empêchent le gonflement de la montmorillonite et l'écartement des feuillets argileux, lorsqu'ils sont introduits dans le complexe.

- INDEX BIBLIOGRAPHIQUE -
=====

- I) ALBERT (A.).- Lancet, 1942, 243, p.633.
- 2) ALLISON (R.S.): J. Soc. Glass Technol., 1952, 36, n°169,
p.124.
- 2 bis) BARRIOL (J.) et CHEVALIER (P.): Bull. Soc. Chim. biol.,
1949, 31, n° 3-4, pp. 658/665.
- 3) BAUD (P): Traité de Chimie industrielle, 2, p.1005, Masson,
Paris, 1943, 3° éd.
- 4) BERING (B.P.): Kolloid Z., S.S.S.R., 1952, 14, p.399,
in Bull. Anal. 14-47939.
- 5) BLOCH (J.M.): Thèse doctorat Sc. phys., Sté d'impr. typogr.
Nancy, 1950.
- 6) BLOCH (J.M.) et KAYSER (F.): Chimie et industrie, 70, n°1,
Juill. 1953, pp. 58/63.
- 7) BOSAZZA (V.L.): Amer. Mineral., mai-juin 1944, 29, pp.
235/241.
- 8) BOTTINI (O.): Kolloid Z., 1937, 78, pp.68/71.
- 9) BRADLEY (W.F.): J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, pp.975/981.
- 10) BRINDLEY (G.W.): X-Ray Identification and Structures of
Clay Minerals, The Mineralogical Soc.,
Londres, 1951.
- 11) BRINDLEY (G.W.) et ROBINSON (K.): Min. Mag., Londres, 1946,
27, pp. 242/253.
- 12) BRINDLEY (G.W.) et YOEELL (R.F.): Min. Mag., Londres, mars
1953, 30, n° 220, pp.57/70.
- 13) CAILLERE (Mlle S.), HENIN (S.) et MERING (J.): C.R., 1947,
224, pp.842/843.
- 14) CHARLOT (G.) et BEZIER (D.): Méthodes modernes d'analyse
quantitative minérale, Masson, Paris, 1949.
- 15) COREY (R.B.) et JACKSON (M.L.): Anal. Chem., U.S.A., 1953,
25, p.624.
- 16) DAMIENS (A.): Thèse doctorat Sc. phys., Paris, 1922.

- I6 bis) DENIGES (G.): Précis de Chimie analytique, 2, Maloine, Paris, 1933.
- I7) DERIBERE (M.) et ESME (A.): La bentonite. Les argiles colloïdales et leurs emplois, Dunod, Paris, 1943, 2ème éd.
- I8) ENDELL (K.), ZORN (R.) et HOFMANN (U.): Z. Angew. Chem., 1941, 54, pp. 376/377.
- I9) ENSMINGER (L.E.): Soil Sci., 1942, 54, pp.191/197.
- 20) ENSMINGER (L.E.) et GIESEKING (J.E.): Soil Sci., 1939, 48, pp.467/471.
- 21) ENSMINGER (L.E.) et GIESEKING (J.E.): Soil Sci., 1941, 51, pp. 125/132.
- 22) ENSMINGER (L.E.) et GIESEKING (J.E.): Soil Sci., 1942, 53, pp. 205/209.
- 23) ESME (A.): Ann. chim. anal, 1946, 28, p.31
- 24) FEIGL (F.): Chemistry of specific, selective and sensitive Reactions, Academic Press, New York, 1949.
- 25) GNADER (S.J.) et KHUNDKAR (M.H.): J. Indian Chem. Soc., 1953, 30, n°5, p.342.
- 26) GLAESER (Mlle R.): C.R., 1946, 222, pp. 1179/1181.
- 27) GLAESER (Mlle R.): C.R., 1948, 226, pp. 935/936.
- 28) GLAESER (Mlle R.): C.R., 1951, 232, pp. 1496/1498.
- 29) GOMMERY (G.): Thèse Pharma., Rapid'Imprimerie, Nancy, 1951.
- 30) GRIM (R.E.): J. Geol., 1942, 50, pp.225/275.
- 31) GRIM (R.E.): Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Company, New-York, 1953.
- 32) GROVES (A.W.): Silicate Analysis, Allen & Unwin Ltd, Londres, 1951.
- 33) GRIGNARD (V.): Précis de chimie organique, p.649, Masson, Paris, 1937.
- 34) HAUSER (E.A.): Chem. review, 1945, 37, pp.287/321.
- 35) HAUSER (E.A.), LE BEAU (D.S.) et PEVEAR (P.P.): J. physico. Colloid Chem., 1951, 55, n° 1, p.68.

- 36) HAUSER (E.A.) et LEGGETT (L.B.): J.Amer. Chem.Soc.,
1940, 62, pp. 1811/1814.
- 37) HEBERT (R.): Thèse ing. Doct., Paris, 1949.
- 38) HEIN (F.): Chemische Koordinationslehre, Hirzel Verlag,
Zürich, 1950.
- 39) HENDRICKS (S.B.): J. Phys. Chem., 1941, 45, pp.65/81.
- 40) JORDAN (J.W.): J. Phys. Colloid Chem., 1949, 53, pp.
294/306.
- 41) KAYSER (F.) et BLOCH (J.M.): Bull. Soc. Chim. France,
1951, n° 7 et 8, p.488.
- 42) KAYSER (F.) et BLOCH (J.M.): Chimie et Industrie, 1953,
69, pp.1054/1058.
- 43) KRUGER (D.) et OBERLIES (F.): Naturwiss., 1943, 31, p.92.
- 44) LONGUET-ESCARD (Mme J.): Mémor. Serv. Chim. Etat, 1951,
36, p.279.
- 45) MACKENZIE (R.C.): Trans. Faraday Soc., 1948, 44, pp.
368/375.
- 46) MAC-EWAN (D.M.C.): Trans Faraday Soc., 1948, 44, pp.
349/367.
- 47) MAC-EWAN (D.M.C.): Clay Minerals Bulletin, issued by
the Mineral Group of the Mineralogical
Soc., G.B., 1948, n° 2, pp.37/42.
- 48) MAC-EWAN (D.M.C.) et TALIB-UDDIN (C.): Bull. Soc. Chim.
France, 1949, D., pp.37/42.
- 49) MALQUORI (A.) et BORZINI (C.): Ricerca Scient. et Prog.
Tech., 1942, 20, pp.459/475.
- 50) MENZEL (R.G.) et JACKSON (M.L.): Soil Sci. Soc. Amer.
Proc., 1951, 15, pp. 122/124.
- 51) MERING (J.): Trans. Faraday Soc., 1946, 42, B., pp.
205/219.
- 52) MERING (J.): Colloque intern. sur les réactions à
l'état solide, Paris, octobre 1948.
- 53) MERING (J.): Bull. Soc. Chim. France, D., pp.218/223.
- 54) MEUNIER (P.): Bull. Soc. Chim. France, 1946, M., pp.
73/77 et 77/80.

- 55) MEUNIER (P.) et VINET (Mlle A.): Bull. Soc. Chim. Biol., 1943, 25, pp. 327/331.
- 56) MEUNIER (P.) et VINET (Mlle A.): Chromatographie et mésométrie, adsorption et résonance, Masson, Paris, 1947.
- 57) MIELENZ (R.C.) et KING (M.E.): Amer. Soc. Test Mater., Proc., 1951, 51, p. 1212.
- 57bis) MILLOT (G.) : C.R., 1954, 238, n°2, pp. 257/259.
- 58) MITCHELL (B.D) et MACKENZIE (R.C.): Clay Min. Bull., mai 1954, 2, n° 11, pp.115/118.
- 59) MUKHERJEE (J.N.), CHATTERJEE (B.) et RAY (A.): J. Colloid Sci., U.S.A., 1948, 3, pp.437/445.
- 60) PAGE (J.B.): Soil. Sci., 1941, 51, pp. 133/140.
- 61) PASCAL (P.): Traité de Chimie minérale, 8, p.606, Masson, Paris, 1933.
- 62) SEIL (G.E.): Ind. Eng. Chem. Anal., éd. 1943, 15, p.189.
- 63) SIEGL (W.): Neues Jahrb. Min., Geol., Paläontol. 1945-1948, n° I-4, pp.40/43.
- 64) SOULE (A.): Amer. Chem. Soc. ,1929, 51, p.2117.
- 65) STRINGHAM (B.) et TAYLOR (A.): Amer. Min., 1950, 35,p.1060.
- 66) SWAIN (G.C.) et HEDBERG (K.): J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, p.3373.
- 67) TENDELOO (H.J.C.) et DE VRIES (T.J.): Rec. Trav. Chim., P.B., 1953, 72, pp. 377/389.
- 68) THEMLITZ (R.): Z. Pflanz, Ernähr., 1951, 54, p.249.
- 69) TRAEDWELL (F.P.): Manuel de chimie analytique, tome I, 4ème éd. Dunod, Paris, 1934.
- 70) VEDENEVA (W.E.): Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R., 1945, 50, p.429, in Chem. Abst. , 1950, 44, p.5274 d.
- 71) VECHER (A.S.): Biochimia, S.S.S.R., 1948, 13, p.501, in Chem. Abst., 1949, 43, p.3056a.
- 72) WEIL-MALHERBE (H.) et WEISS (S.): J. Chem.Soc., G.B.,1948, pp. 2164/2169.
- 73) WEY (R.): C.R., 1954, 238, pp. 389/391.
- 74) WEY (R.): C.R., 1954, 238, pp. 834/836.

Vu,
NANCY, le 22 Septembre 1954.
Le Président de Thèse,
G. RICHARD.

Vu et approuvé,
NANCY, le 23 Septembre 1954.
Le Doyen de la Faculté,
G. RICHARD.

Vu et permis d'imprimer
NANCY, le 1^o Octobre 1954,
Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,
J. CAPELLE.

XUSYOVAS

700

XUSY

